

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

JPO

22 JUL 2005

(11)Publication number : 2001-188311 ←

(43)Date of publication of application : 10.07.2001

(51)Int.Cl.

G03C 1/035
G03C 1/015
G03C 1/07
G03C 1/09
G03C 1/14
G03C 7/00

(21)Application number : 11-374532

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 28.12.1999

(72)Inventor : NAKAHIRA SHINICHI

(54) SILVER HALIDE PHOTOGRAPHIC SENSITIVE MATERIAL AND IMAGE FORMING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a silver halide photographic sensitive material excellent in rapid processability and having sensitivity which is hardly varied by the variation of the time from the end of exposure to development and an image forming method.

SOLUTION: The silver halide photographic sensitive material has at least one photosensitive emulsion layer containing silver halide grains having ≥ 95 mol% silver chloride content and having a silver bromide and/or silver iodide-rich phase containing 0.1 to < 2 mol%, in total, of silver bromide and silver iodide based on 1 mol silver halide of the grains near the surfaces of the grains. The photosensitive emulsion layer contains at least one specified nitrogen-containing heterocyclic compound, a bromide and/or an iodide for forming the silver bromide and/or silver iodide-rich phase is introduced into an emulsion layer in at least two installments and the silver bromide and/or silver iodide-rich phase is formed in the presence of an iridium compound before introducing the heterocyclic compound.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

* NOTICES *

JPO and NCIP1 are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

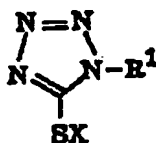
CLAIMS

[Claim(s)]

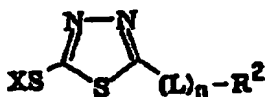
[Claim 1] In the silver halide photosensitive material which has further at least the photosensitive emulsion layer in which silver chloride content contains the silver halide particle beyond 95 mol % on a base material This silver halide particle has the silver bromide and/or silver iodide richness phase whose sum total of a silver bromide and silver iodide is less than [more than 0.1 mol %2 mol %] per one mol of all silver halides of this particle near the particle front face. A kind is included at least. this photosensitive emulsion layer — the following general formula (I), (II), or (III) the compound expressed — Furthermore, the installation to this emulsion layer of the bromide for said silver bromide and/or silver iodide richness phase formation and/or an iodide Said general formula (I), (II) Or (III) it is carried out by dividing into at least 2 times before installation of the compound expressed, and after installation. Silver halide photosensitive material characterized by furthermore performing formation of the silver bromide before said general formula (I), (II), or (III) installation of the compound expressed, and/or a silver iodide richness phase under existence of an iridium compound.

[Formula 1]

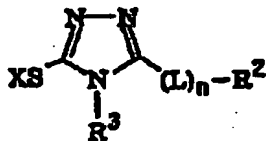
一般式(I)



一般式(II)



一般式(III)



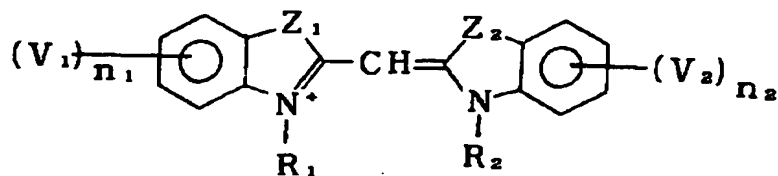
(R1 expresses an alkyl group, an alkenyl radical, or an aryl group among a general formula (I), and X expresses a hydrogen atom, an alkali-metal atom, ammonium, or a precursor.) L expresses the connection radical of bivalence among a general formula (II), and R2 expresses an alkyl group, an alkenyl radical, or an aryl group. X is synonymous with it of a general formula (I). n expresses 1 or 0. X is synonymous with it of a general formula (I) among a general formula (III), and L, R2, and n are synonymous with it of a general formula (II). Even if R3 is synonymous with R2 and it is the same respectively, you may differ.

✓ [Claim 2] Silver halide photosensitive material according to claim 1 characterized by carrying out spectral sensitization of the aforementioned photosensitive emulsion layer of at least a layer with blue sensitivity coloring matter.

[Claim 3] Silver halide photosensitive material according to claim 2 characterized by expressing some blue sensitivity coloring matter [at least] with the following general formula (IV).

[Formula 2]

一般式 (IV)



$M_1 \quad m_1$

(Z1 and Z2 express a sulfur atom, a selenium atom, or an oxygen atom independently respectively among a formula.) V1 and V2 express a univalent substituent independently respectively. However, V1 and V2 do not form not an aromatic series radical but the condensed ring except joining together mutually or more by two, and forming methylene dioxy which adjoins again. R1 and R2 express an alkyl group independently respectively, and M1 expresses a charge equilibrium counter ion. m1 expresses zero or more numbers required to neutralize the charge of a molecule, and n1 and n2 express the integer of 0-4.

[Claim 4] Silver halide photosensitive material according to claim 1 to 3 characterized by the total quantity which applied the amount of 4 times of the amount of silver iodide to the amount of a silver bromide being more than 0.5 mol % per one mol of silver halides in the content of said silver bromide, and/or the silver bromide and silver iodide in a silver iodide content phase.

[Claim 5] Silver halide photosensitive material according to claim 1 to 4 characterized by carrying out gold sensitization of the silver halide particle.

[Claim 6] Silver halide photosensitive material according to claim 1 to 5 characterized by occupying at least 50% of a total projected area of the silver halide particle in this photosensitive emulsion layer by the plate-like particle which has a two or more-aspect ratio principal plane (100).

[Claim 7] The image formation approach characterized by developing negatives after carrying out scan exposure of the silver halide photosensitive material according to claim 1 to 6 by the light beam modulated based on image information.

[Claim 8] The image formation approach characterized by for the sum total of the time amount of rinsing and a stabilization process being less than 30 seconds, and the processing time from development initiation to rinsing and/or termination of a stabilization process being less than 90 seconds in the image formation approach which comes to contain the process which exposes a silver halide photosensitive material according to claim 1 to 6, the process which carries out the color development, and the process rinsed and/or stabilized.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-188311

(P2001-188311A)

(43) 公開日 平成13年7月10日 (2001.7.10)

(51) Int.Cl.

G 0 3 C 1/035

識別記号

F I

G 0 3 C 1/035

テ-マ-ト (参考)

B 2 H 0 1 6

C 2 H 0 2 3

G

H

1/015

1/015

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 61 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平11-374532

(22) 出願日

平成11年12月28日 (1999. 12. 28)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 中平 真一

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真

フイルム株式会社内

(74) 代理人 100076439

弁理士 飯田 敏三

Fターム(参考) 2H016 AC00 BB00 BB02 BB03 BB04

BD00 BD01 BD02 BL00 BL04

2H023 AA00 BA00 BA02 BA04 BA05

CA02 CA07 CA14 CC02 CC04

CC05

(54) 【発明の名称】 ハロゲン化銀写真感光材料および画像形成方法

(57) 【要約】

(修正有)

【課題】 迅速処理性に優れ、露光度現像までの時間変動に対する感度の変化が少ないハロゲン化銀写真感光材料および画像形成法を提供する。

【解決手段】 塩化銀含有率が95モル%以上のハロゲン化銀粒子を含む感光性乳剤層を少なくとも一層有しハロゲン化銀粒子が、粒子表面近傍に臭化銀および沃化銀の合計が粒子の全ハロゲン化銀1モルあたり0.1モル%以上2モル%未満である臭化銀および/または沃化銀富有相を有し、感光性乳剤層が、特定の含窒素複素環化合物の少なくとも一種を含み、臭化銀および/または沃化銀富有相形成のための臭化物および/または沃化物の乳剤層への導入が少なくとも2度に分けて行われ、含窒素複素環化合物の導入前における臭化銀および/または沃化銀富有相の形成がイリジウム化合物の存在下で行われるハロゲン化銀写真感光材料。

(2)

1

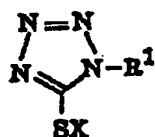
【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上に塩化銀含有率が95モル%以上のハロゲン化銀粒子を含む感光性乳剤層を少なくとも一層有するハロゲン化銀写真感光材料において、該ハロゲン化銀粒子が、粒子表面近傍に臭化銀および沃化銀の合計が該粒子の全ハロゲン化銀1モルあたり0.1モル%以上2モル%未満である臭化銀および/または沃化銀富有相を有し、該感光性乳剤層が下記一般式(I)、

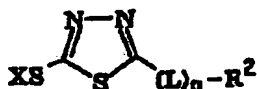
(II) または (III) で表される化合物の少なくとも一種を含み、さらに前記臭化銀および/または沃化銀富有相形成のための臭化物および/または沃化物の該乳剤層への導入が前記一般式(I)、(II) または (III) で表される化合物の導入前および導入後の少なくとも2度に分けて行われており、さらに前記一般式(I)、(I I) または (III) で表される化合物の導入前における臭化銀および/または沃化銀富有相の形成がイリジウム化合物の存在下で行われることを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

【化1】

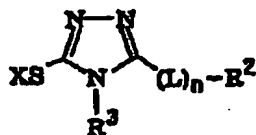
一般式(I)



一般式(II)



一般式(III)



2

(一般式(I)中、R¹はアルキル基、アルケニル基またはアリール基を表し、Xは水素原子、アルカリ金属原子、アンモニウム基またはプレカーサーを表す。一般式

(II)中、Lは二価の連結基を表し、R²はアルキル基、アルケニル基またはアリール基を表す。Xは一般式

(I)のそれと同義である。nは1または0を表す。一般式(III)中、Xは一般式(I)のそれと同義であり、L、R²およびnは一般式(II)のそれと同義である。R³はR²と同義であり、それぞれ同じであっても異なっているいてもよい。)

【請求項2】 前記の少なくとも1層の感光性乳剤層が青感性色素によって分光増感されていることを特徴とする請求項1記載のハロゲン化銀写真感光材料。

【請求項3】 青感性色素の少なくとも一部が下記一般式(IV)で表されることを特徴とする請求項2記載のハロゲン化銀写真感光材料。

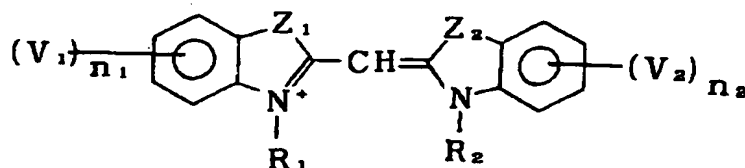
【化2】

(3)

3

一般式 (IV)

4

 M_1, m_1

(式中、 Z_1 および Z_2 は各々独立に硫黄原子、セレン原子または酸素原子を表す。 V_1 および V_2 は各々独立に1価の置換基を表す。但し、 V_1 および V_2 は芳香族基でなく、また隣接する2つ以上で互いに結合してメチレンジオキシンを形成する以外の縮合環を形成することはない。 R_1 、 R_2 は各々独立にアルキル基を表わし、 M_1 は電荷均衡対イオンを表わす。 m_1 は分子の電荷を中和するのに必要な0以上の数を表わし、 n_1 および n_2 は0～4の整数を表わす。)

【請求項4】 前記臭化銀および／または沃化銀含有相中の臭化銀と沃化銀の含有量において、臭化銀の量に沃化銀の量の4倍量を加えた合計量がハロゲン化銀1モルあたり0.5モル%以上であることを特徴とする請求項1～請求項3記載のハロゲン化銀写真感光材料。

【請求項5】 ハロゲン化銀粒子が金増感されていることを特徴とする請求項1～請求項4記載のハロゲン化銀写真感光材料。

【請求項6】 該感光性乳剤層中のハロゲン化銀粒子の全投影面積の少なくとも50%が、アスペクト比2以上の(100)主平面を有する平板状粒子によって占められることを特徴とする、請求項1～5記載のハロゲン化銀写真感光材料。

【請求項7】 請求項1～請求項6記載のハロゲン化銀写真感光材料を画像情報に基づいて変調した光ビームにより走査露光した後に現像を行うことを特徴とする画像形成方法。

【請求項8】 請求項1～請求項6記載のハロゲン化銀写真感光材料を露光する工程、発色現像する工程、水洗および／または安定化する工程を含んでなる画像形成方法において、水洗および安定化工程の時間の合計が30秒以内であり、かつ現像開始から水洗および／または安定化工程の終了までの処理時間が90秒以内であることを特徴とする画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はハロゲン化銀写真感光材料およびハロゲン化銀写真感光材料を用いた画像形成法に関するものである。詳しくは迅速処理性に優れ、高照度露光時の相反則特性に優れ、さらには塗布液調製

後から塗布までの経時安定性に優れたハロゲン化銀写真感光材料および画像形成法に関するものである。また、処理後の増感色素の残留による最低濃度部の色汚染が低減されたハロゲン化銀写真感光材料および画像形成法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、デジタルカメラやパソコンの普及に伴い、デジタル画像情報のプリント材料としてハロゲン化銀写真感光材料が用いられる頻度が高まりつつある。デジタル画像情報のプリント材料としては、インクジェットプリンターなどに代表されるハロゲン化銀写真感光材料以外の画像出力材料の普及があり、これらの材料と競合していくためにカラー印画紙等のハロゲン化銀写真感光材料分野においては、現像処理工程の迅速化、高画質化、処理安定化、高画質化等に対する要求がますます強まりつつある。デジタル画像情報をハロゲン化銀写真材料にプリントする際の露光手段としては、画像情報に基づいて変調されたレーザー光などの光ビームによってハロゲン化銀写真感光材料を走査露光することが一般的に行われている。より短時間でプリントを得るためには一画素あたりの露光時間を短くすることが必要となり、ハロゲン化銀写真材料はより短時間かつ高照度の露光に対して良好な応答を示すことが求められる。すなわち、いわゆる高照度相反則不軌が改良されたハロゲン化銀写真感光材料がより求められている。

【0003】 高照度相反則不軌改良のために、イリジウムに代表される金属化合物を基盤粒子にドーピングする方法は当業界では良く知られている。

【0004】 イリジウムによるハロゲン化銀乳剤の相反則不軌改良は、たとえばB. H. Carrollの "Iridium Sensitization: A Literature Review", Photographic Science and Engineering, Vol. 24, No. 6, 1980 やR. S. Eachusの "The Mechanism of Ir³⁺ Sensitization (Photographic Science の国際会議1982) に記載されている。一方、イリジウムを添加したハロゲン化銀乳剤は、露光後処理までの経過時間により写真性能 (例えば感度、階調) が変わるという非常に好ましくない特性を示すことも知られている。この特性は、H. Zwickyの "On the Mechanism of the Sensitivity Increase With Iridium in Silver

(4)

5

Halide Emulsions”, The Journal of Photographic Science, Vol. 33, pp. 201-203, 1985 に記載されている。これまでの方法では、確かに高照度相反則不軌は著しく改良されるが、露光後処理までの時間変動による感度変動が著しく大きくなり、とても実用に供しうるものではなかった。

【0005】上記のような高照度相反則不軌を改良した際に生じる露光後処理までの時間変動に対する感度変動の問題を改良する試みとして、米国特許第5284745号、同第5391471号、同第541599号、同第5043256号、同第5627020号では、高塩化銀基盤粒子の臭化銀富有相中にイリジウムに代表される金属化合物をドーブする方法が開示されている。また、特公平7-34103号には、ハロゲン化銀粒子にイリジウム化合物を臭化銀含有率の高い局在相形成とともに導入する技術が開示されている。また、特開平11-109534号には、ハロゲン化銀粒子近傍にイリジウム化合物を含有する臭化銀富有相を有するハロゲン化銀乳剤において、イリジウム化合物の高濃度領域を臭化銀富有相のより内側部に形成することにより、上記の問題が改善されることが示されている。

【0006】しかしながら、本発明者らが検討した結果、上記技術によって得られた乳剤は、全く驚くべきことであったが、塗布液調製後塗布が行われるまでの時間の間に、感度や階調が変動するという問題が生じた。そのため、塗布液調製後の経時が長い場合においては上記技術によって改良された露光後処理までの時間による感度変動の安定性が悪化してしまうという問題が解決せず、この点の開発が望まれていた。

【0007】一方、前述の現像処理工程の迅速化に対する要求度の高まりに伴い、現像時間の短縮に有利なより小サイズのハロゲン化銀粒子で目標の感度が得られるための高感化技術の開発が望まれている。その一方で、小サイズのハロゲン化銀粒子はその表面積/体積比がより高い特性が故に分光増感色素の使用量が増す傾向にあり、処理後の分光増感色素の残留による白地の汚染が生じやすくなるという問題を有している。この問題はより表面積/体積比の高い平板状ハロゲン化銀乳剤においてはさらに顕著であり、その改良手段の開発が望まれている。

【0008】特願平11-51119号には、分光増感色素として特定の構造を有するモノメチンチアシアニンを用いることによって上記の処理後の分光増感色素の残留による白地の汚染（いわゆる残色の問題）が改良されることが開示されている。しかしながら本発明者らが検討した結果、上述の高照度相反則不軌および露光後処理までの現像時間の変動を改良した乳剤において問題となる塗布液経時安定性の悪化が、残色を軽減する構造の分光増感色素を用いた場合において、より顕著となるということが判明し、問題となった。

6

【0009】従って、より一層残色が低減され、かつ高照度相反則不軌が少なく露光後処理までの時間変動による性能変化の少ないハロゲン化銀写真感光材料を、塗布液調製後から塗布までの時間変動の影響を受けずに安定に得ることは、従来の技術の範囲においては非常に困難であった。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の実状に鑑みてなされたものであり、本発明の目的は迅速処理性に優れ、高照度相反則不軌が少なく、露光度現像までの時間変動に対する感度の変化が少なく、しかも塗布液調製後から塗布までの時間変動による性能変化の小さいハロゲン化銀写真感光材料および画像形成法を提供することにある。本発明は更にこのようなハロゲン化銀写真感光材料において、処理後の分光増感色素の残留が低減されたハロゲン化銀写真感光材料およびそれを用いた画像形成法を提供することを課題とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明の課題は以下によって達成された。

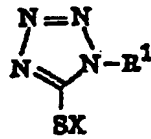
(1) 支持体上に塩化銀含有率が95モル%以上のハロゲン化銀粒子を含む感光性乳剤層を少なくとも一層有するハロゲン化銀写真感光材料において、該ハロゲン化銀粒子が、粒子表面近傍に臭化銀および沃化銀の合計が該粒子の全ハロゲン化銀1モルあたり0.1モル%以上2モル%未満である臭化銀および/または沃化銀富有相を有し、該感光性乳剤層が下記一般式(I)、(II)または(III)で表される化合物の少なくとも一種を含み、さらに前記臭化銀および/または沃化銀富有相形成のための臭化物および/または沃化物の該乳剤層への導入が前記一般式(I)、(II)または(III)で表される化合物の導入前および導入後の少なくとも2度に分けて行われており、さらに前記一般式(I)、(II)または(III)で表される化合物の導入前における臭化銀および/または沃化銀富有相の形成がイリジウム化合物の存在下で行われることを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

【0012】

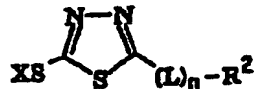
【化3】

(5)

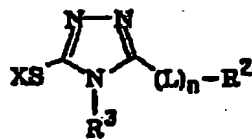
一般式(I)



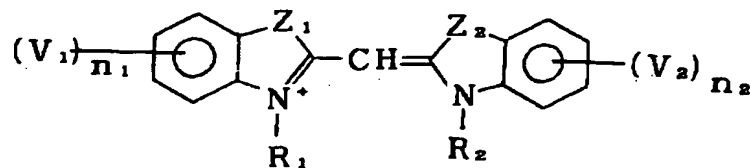
一般式(II)



一般式(III)



一般式(IV)

 M_1, m_1

【0015】(式中、 Z_1 および Z_2 は各々独立に硫黄原子、セレン原子または酸素原子を表す。 V_1 および V_2 は各々独立に1価の置換基を表す。但し、 V_1 および V_2 は芳香族基でなく、また隣接する2つ以上で互いに結合してメチレンジオキシを形成する以外の縮合環を形成することはない。 R_1 、 R_2 は各々独立にアルキル基を表わし、 M_1 は電荷均衡対イオンを表わす。 m_1 は分子の電荷を中和するのに必要な0以上の数を表わし、 n_1 および n_2 は0~4の整数を表わす。)

(4) 前記臭化銀および／または沃化銀含有相中の臭化銀と沃化銀の含有量において、臭化銀の量に沃化銀の量の4倍量を加えた合計量がハロゲン化銀1モルあたり0.5モル%以上であることを特徴とする(1)~

(3) 項記載のハロゲン化銀写真感光材料。

(5) ハロゲン化銀粒子が金増感されていることを特徴とする(1)~(4)項記載のハロゲン化銀写真感光材料。

【0013】(一般式(I)中、 R^1 はアルキル基、アルケニル基またはアリール基を表し、 X は水素原子、アルカリ金属原子、アンモニウム基またはプレカーサーを表す。一般式(II)中、 L は二価の連結基を表し、 R^2 はアルキル基、アルケニル基またはアリール基を表す。 X は一般式(I)のそれと同義である。 n は1または0を表す。一般式(III)中、 X は一般式(I)のそれと同義であり、 L 、 R^2 および n は一般式(II)のそれと同義である。 R^3 は R^2 と同義であり、それぞれ同じであっても異なってもよい。)

(2) 前記の少なくとも1層の感光性乳剤層が青感性色素によって分光増感されていることを特徴とする(1)項記載のハロゲン化銀写真感光材料。

(3) 青感性色素の少なくとも一部が下記一般式(IV)で表されることを特徴とする(2)項記載のハロゲン化銀写真感光材料。

【0014】

【化4】

(6) 該感光性乳剤層中のハロゲン化銀粒子の全投影面積の少なくとも50%が、アスペクト比2以上の(100)主平面を有する平板状粒子によって占められることを特徴とする、(1)~(5)項記載のハロゲン化銀写真感光材料。

(7) (1)~(6)項記載のハロゲン化銀写真感光材料を画像情報に基づいて変調した光ビームにより走査露光した後に現像を行うことを特徴とする画像形成方法。

(8) (1)~(6)項記載のハロゲン化銀写真感光材料を露光する工程、発色現像する工程、水洗および／または安定化する工程を含んでなる画像形成方法において、水洗および安定化工程の時間の合計が30秒以内であり、かつ現像開始から水洗および／または安定化工程の終了までの処理時間が90秒以内であることを特徴とする画像形成方法。

【0016】

【発明の実施の形態】以下に本発明を詳細に説明する。

(6)

9

まず、本発明に用いられる一般式 (I)、(II) または (III) で表される化合物について詳細に説明する。

【0017】一般式 (I) の X において、アルカリ金属原子とは、例えばナトリウム原子、カリウム原子等であり、アンモニウム基とは、例えばテトラメチルアンモニウム基、トリメチルベンジルアンモニウム基等である。また、プレカーサーとは、アルカリ条件下で $X=H$ またはアルカリ金属と成りうる基のことで、例えばアセチル基、シアノエチル基、メタンスルホニルエチル基等を表す。

【0018】一般式 (I) の R^1 において、アルキル基とアルケニル基は無置換体と置換体を含み、更に脂環式の基も含む。置換アルキル基の置換基としては、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、アリール基、アシルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、ウレイド基、アミノ基、ヘテロ環基、アシル基、スルファモイル基、スルホンアミド基、チオウレイド基、カルバモイル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、そして更にはカルボン酸基、スルホン酸基またはそれらの塩、等を挙げることができる。上記のウレイド基、チオウレイド基、スルファモイル基、カルバモイル基、アミノ基はそれぞれ無置換のもの、N-アルキル置換のもの、N-アリール置換のものを含む。置換アルケニル基の置換基としては、上記置換アルキル基の置換基として列挙したものが挙げられる。

10

【0019】一般式 (I) の R^1 において、アリール基の例としてはフェニル基や置換フェニル基が挙げられ、この置換基としてはアルキル基や上に列挙したアルキル基の置換基等を挙げることができる。

【0020】一般式 (II) の R^2 におけるアルキル基、アルケニル基およびアリール基は、一般式 (I) の R^1 で挙げたものと同義である。一般式 (II) の X は、一般式 (I) のそれと同義である。一般式 (II) の L で表される二価の連結基の具体例としては、 $-N(R^4)-$ 、 $-N(R^4)-CO-$ 、 $-N(R^4)-SO_2-$ 、 $-N(R^4)-CO-N(R^5)-$ 、 $-S-$ 、 $-CH(R^4)-$ 、 $-C(R^4)(R^5)-$ 等やこれらを組み合わせたものを挙げることができる。ここで、 R^4 および R^5 はそれぞれ水素原子、アルキル基またはアラルキル基を表す。一般式 (II) において、n は 0 または 1 を表す。

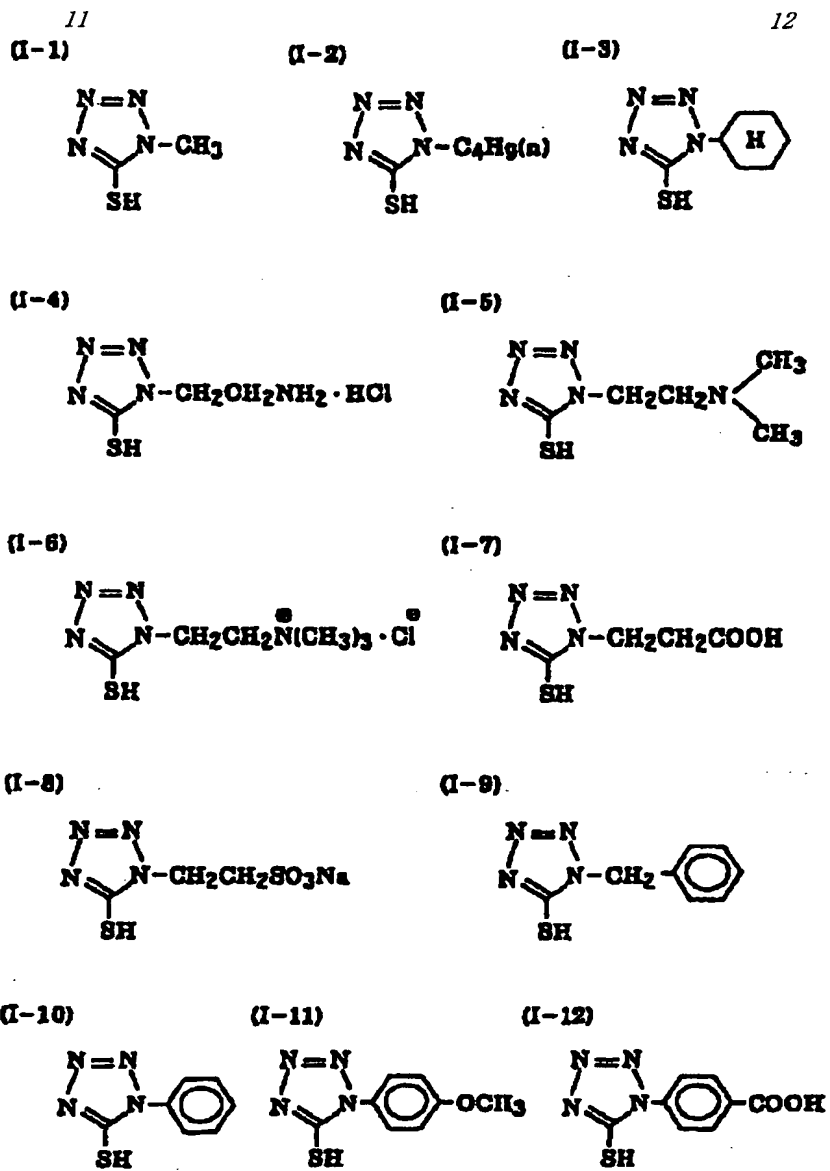
【0021】一般式 (III) 中、X は一般式 (I) のそれと同義であり、L、 R^2 および n は一般式 (II) のそれと同義である。 R^3 は R^2 と同義であり、それぞれ同じであっても異なってもよい。

【0022】一般式 (I)、(II) および (III) で表される化合物の具体例としては、特開平 2-123350 号公報の 10~17 頁に記載の化合物を挙げることができる。なかでも好ましい具体例を以下に列挙するが、これらのみに限定されるものではない。

【0023】

【化5】

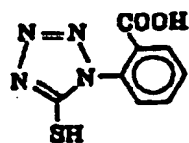
(7)



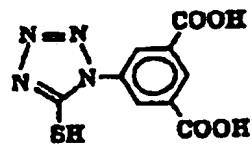
【0024】

【化6】

(8)

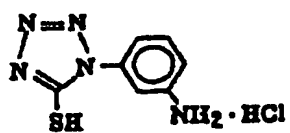
13
(I-13)

(I-14)

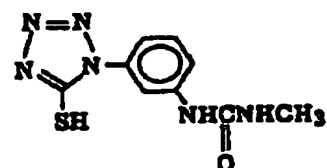


14

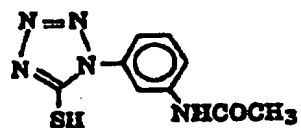
(I-15)



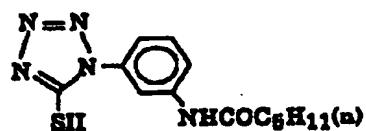
(I-16)



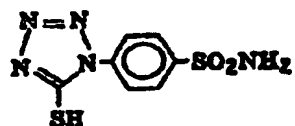
(I-17)



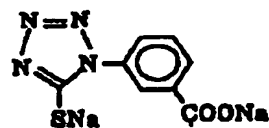
(I-18)



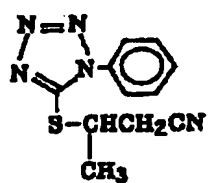
(I-19)



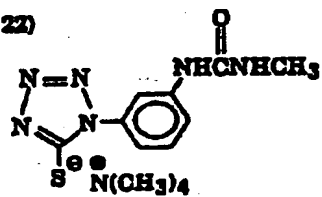
(I-20)



(I-21)



(I-22)

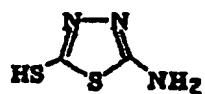


【0025】

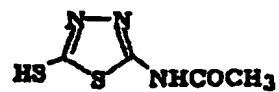
【化7】

(9)

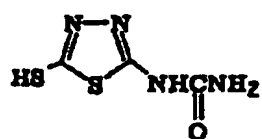
15
(II-1)



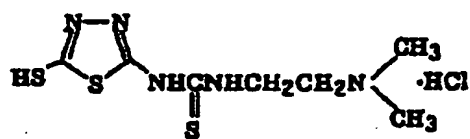
(II-2)



(II-3)



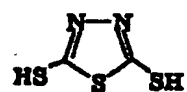
(II-4)



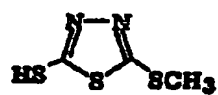
(II-5)



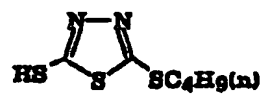
(II-6)



(II-7)



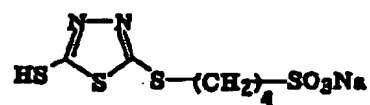
(XX-B)



(II-9)



(II-10)



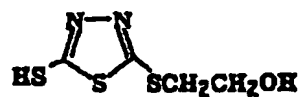
【0026】

【化.8】

(10)

17

(II-11)



18

(II-12)



(II-13)



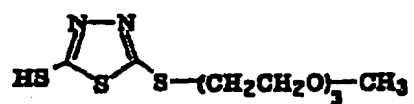
(II-14)



(II-15)



(II-16)



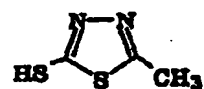
(II-17)



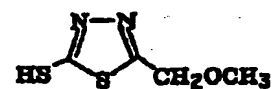
(II-18)



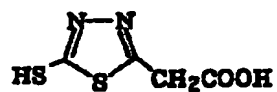
(II-19)



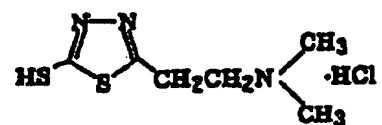
(II-20)



(II-21)



(II-22)



【0027】

【化9】

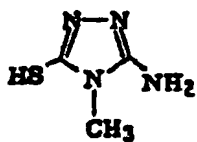
(11)

19

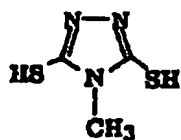
(III-1)



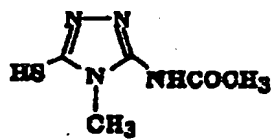
(III-3)



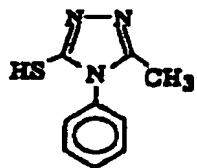
(III-5)



(III-7)



(III-9)

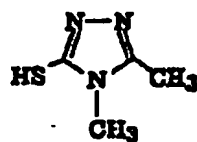


20

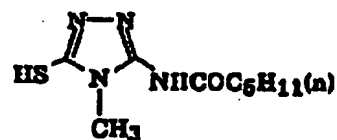
(III-2)



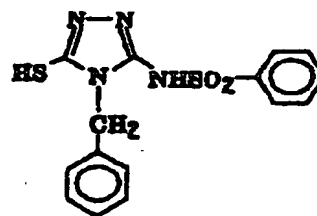
(III-4)



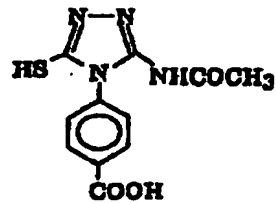
(III-6)



(III-8)



(III-10)



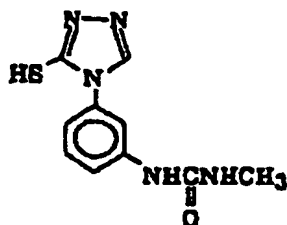
【0028】

【化10】

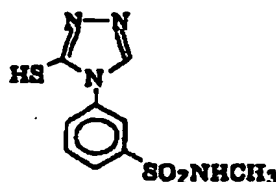
(12)

21

(III-11)

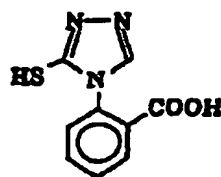


(III-13)

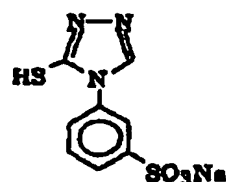


22

(III-12)



(III-14)



【0029】本発明に用いられる一般式 (I)、(II) 又は (III) で表される化合物は、ハロゲン化銀写真感光材料を構成する感光性乳剤層もしくは非感光性乳剤層の少なくとも一層に含有させることができるが、感光性乳剤層に添加するのが好ましい。また、これらの化合物の添加時期としては、物理熟成終了後であって且つ化学熟成が完了していないハロゲン化銀乳剤か、または塗布液に添加するのが好ましいが、前者の方がより好ましい。また、これらの化合物を添加するには、水または有機溶媒（メタノール等のアルコール類など）に溶解して添加するのがよい。これらの化合物の添加総量は、ハロゲン化銀1モル当たり $1.0 \times 10^{-6} \sim 5.0 \times 10^{-2}$ モルが好ましく、さらには $1.0 \times 10^{-5} \sim 1.0 \times 10^{-3}$ モルが好ましい。

【0030】本発明に用いるハロゲン化銀乳剤には、感光材料の製造工程、保存中あるいは写真処理中のかぶりを防止する、あるいは写真性能を安定化させる目的で、一般式 (I)、(II) 及び (III) の化合物以外にも、種々の化合物あるいはそれ等の前駆体を添加することができる。これらの化合物の具体例は特開昭62-215272号公報の第39頁～第72頁に記載のものが好ましく用いられる。本発明に用いる乳剤は、潜像が主として粒子表面に形成される所謂表面潜像型乳剤である。

【0031】次に、本発明のハロゲン化銀粒子のハロゲン組成について説明する。本発明におけるハロゲン化銀粒子は、粒子表面近傍に臭化銀および沃化銀の合計が該粒子の全ハロゲン化銀1モルあたり0.1モル%以上2モル%未満である臭化銀および/または沃化銀富有相を有することを特徴とする。ここで粒子表面近傍とは、粒子表層部または粒子エッジ部または粒子コーナ一部のいずれかを意味する。またここでいう臭化銀および/または沃化銀富有相とは、粒子内の他の領域に対してその相における臭化銀または沃化銀の局所含率が相対的に高い領域を意味する。臭化銀および/または沃化銀富有相形

成のために導入される臭化物イオンおよび沃化物イオンの合計は本発明においてはハロゲン化銀1モルあたり0.1モル%以上2モル%未満であることを必要とするが、好ましくは0.2モル%～1モル%の範囲である。

【0032】更に本発明はこの臭化銀および/または沃化銀富有相の形成のための臭化物あるいは沃化物の乳剤層への導入が、該乳剤層への一般式 (I)～(III) で表される化合物の添加前および添加後の少なくとも2度に渡って行われることを特徴とする。ここで一般式

(I)～(III) で表される化合物の添加前とは、実質的に効果を及ぼす量の一般式 (I)～(III) で表される化合物の添加前を意味する。ここで実質的に効果を及ぼす量とは具体的には乳剤の粒子形状や粒子サイズに依存し一概には言えないが、臭化銀および/または沃化銀富有相が全く形成される前に少量の一般式 (I)～(II I) で表される化合物が添加された場合であっても、その後臭化銀および/または沃化銀含有相の一部の形成が行われ、引き続き実質的に効果を及ぼす量の一般式

(I)～(III) で表される化合物が添加され、さらに引き続き臭化銀および/または沃化銀含有相の形成が行われた場合には本発明となり得る。本発明における実質的に効果を及ぼす一般式 (I)～(III) で表される化合物の量は、ハロゲン化銀1モルあたり好ましくは 2×10^{-5} 以上であり、より好ましくは 5×10^{-5} 量であり、更に好ましくは 1×10^{-4} モル以上である。

【0033】臭化銀および/または沃化銀富有相の相内における局所的なハロゲン組成は、一般式 (I)～(II I) で表される化合物の添加前および添加後に形成される部分とで同一である必要はない。臭化銀および/または沃化銀富有相形成のために導入される臭化物イオンおよび沃化物イオンの好ましい量（すなわち、臭化銀および/または沃化銀富有相中の臭化銀および/または沃化銀の好ましい量）は、ハロゲン化銀1モルあたり、下記の式におけるXが0.5モル%以上であることが好まし

(13)

23

い。Xの上限は5モル%以下、より好ましくは3モル%以下、更に好ましくは2モル%以下である。一般式

(I) ~ (III) で表される化合物添加前においては、Xは0.05~1モル%が好ましく、0.1~0.5モル%がより好ましい。一般式(I) ~ (III) で表される化合物添加後においてXは、好ましくは0.02~

1.5モル%、より好ましくは0.05~1モル%である。臭化銀および/または沃化銀富有相形成のために導入される臭化物イオンと沃化物イオンの比率は、一般式

(I) ~ (III) で表される化合物添加前においては好ましくは臭化物イオンが50~100モル%、より好ましくは80~100モル%であり、一般式(I) ~ (II) で表される化合物添加後においてはいずれの比率でも好ましく選択できるが臭化物イオンが50~100モル%の範囲であることがより好ましい。

【0034】X = [Br] + 4 × [I]

ここで、[Br] および [I] はそれぞれ臭化銀および/または沃化銀富有相の中のハロゲン化銀1モルあたりの臭化物イオンおよび沃化物イオンの量(モル%)を表す。

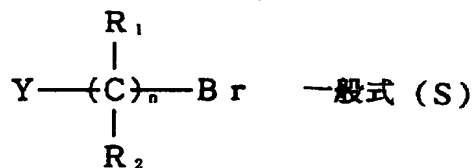
【0035】臭化銀および/または沃化銀富有相の形成は、高塩化銀粒子形成時における反応容器内に、臭化物イオンおよび/または沃化物イオンを含む可溶性ハロゲン塩を単独または可溶性銀塩と同時に添加することによって好ましく行われる。あるいは、予め調整した臭化銀および/または沃化銀を含有する微粒子乳剤を、単独あるいは可溶性銀塩および/または可溶性ハロゲン塩の添加と同時に添加することによっても好ましく形成することが可能である。予め調製した微粒子乳剤を添加することによって臭化銀および/または沃化銀富有相を形成する場合においては、その微粒子乳剤中のハロゲン化銀粒子が双晶面を持たないことが好ましい。また、臭化銀および/または沃化銀富有相の粒子間均一性を高める観点から、特公平1-285942号に記載のような、ヨード放出化合物や、下記一般式(S) で表される臭素および/または臭素イオンブレイカーを好ましく用いることができる。臭化物イオンおよび/または沃化物イオンを含む化合物をゼラチン水溶液あるいはカプラーを含む乳化物中等にあらかじめ含有させておき、これらを乳剤と混合することによって臭化銀および/または沃化銀富有相を形成することも好ましく行うことができる。

【0036】ここで、本発明で好ましく用いられる一般式(S) で示される臭素および/または臭素イオンブレイカーについて説明する。

【0037】

【化11】

24



【0038】(式中、Yはハメットのσ_p値が0よりも大きい有機基を表し、R₁及びR₂は水素原子、それぞれ置換もしくは無置換のアルキル基、アルケニル基、アラ

ルキル基、アリール基またはYで表される基を表す。ただし、YとR₁は閉環してヘテロ環を形成してもよい。nは1~3の整数を表す。nが2または3の時、複数のR₁や複数のR₂は互いに同一でも異なってもよい。)

【0039】以下、一般式(S) について、さらに詳しく説明する。Yはハメットのσ_p値が0より大きい有機基を表すが、ハメットのσ_p値は「薬物の構造活性相

関」(南江堂)96頁(1979年)に記載されており、この表に基づいて置換基を選ぶことができる。Yとして好ましくはハロゲン原子(例えば臭素原子、塩素原子、フッ素原子など)、トリフルオロメチル基、シアノ基、ホルミル基、カルボン酸基、スルホン酸基、カルバモイル基(例えば、無置換カルバモイル、ジエチルカルバモイルなど)、アシル基(例えば、アセチル、ベンゾイルなど)、オキシカルボニル基(例えばメトキシカルボニル、エトキシカルボニルなど)、スルホニル基(例えば、メタンスルホニル、ベンゼンスルホニルなど)、スルホニルオキシ基(例えば、メタンスルホニルオキシなど)、カルボニルオキシ基(例えば、アセトキシなど)、スルファモイル基(例えば、無置換スルファモイル、ジメチルスルファモイルなど)、ヘテロ環基(例えば、2-チエニル、2-ベンゾオキサゾリル、2-ベンゾチアゾリル、1-メチル-2-ベンゾイミダゾリル、1-テトラゾリル、2-キノリルなど)が挙げられる。

R₁およびR₂は、水素原子、それぞれ置換もしくは無置換のアルキル基(例えば、メチル、エチル、n-プロピル、ヒドロキシエチルなど)、アルケニル基(例えば、ビニル、アリルなど)、アラルキル基(例えば、ベンジルなど)、アリール基(例えば、フェニル、p-トリルなど)、またはYで表される基を表す。ただし、YとR₁は閉環してヘテロ環(例えばイミダゾリル、ピリジル、チエニル、キノリル、テトラゾリルなど)、を形成してもよい。一般式(S) 中、好ましくは、Yはシアノ基、カルボン酸基、カルバモイル基、アシル基、スルホニル基、オキシカルボニル基、スルファモイル基、またはヘテロ環基を表し、R₁およびR₂は水素原子またはYを表し、nは1~3の整数を表す。以下に本発明の一般式(S) で表される化合物の具体例を示すが、本発明の化合物はこれに限定されるものではない。

【0040】

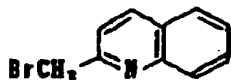
50 【化12】

(14)

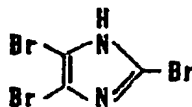
25

- (S-1) BrCH_2COOH
 (S-2) $\text{Br}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$
 (S-3) $\text{Br}(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$
 (S-4) $\text{Br}-\begin{array}{c} \text{COOH} \\ | \\ \text{COOH} \end{array}$
 (S-5) BrCH_2CN
 (S-6) $\text{Br}(\text{CH}_2)_2\text{CONH}_2$
 (S-7) $\text{BrCH}_2\text{C}(=\text{O})\text{C}_6\text{H}_5$
 (S-8) $\text{BrCH}_2\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3$
 (S-9) $\text{Br}(\text{CH}_2)_2\text{SO}_2\text{CH}_3$
 (S-10) $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
 (S-11) $\text{BrCH}_2\text{COOCH}_3$
 (S-12) $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{NH}_2$

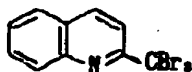
(S-13)



(S-14)



(S-15)

(S-16) $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{Na}$

【0041】一般式(S)で表される化合物は市販の試薬として容易に入手できる。一般式(S)で表される化合物は全ハロゲン化銀量の0.1~5モル%の範囲で添加されるのが好ましく、より好ましくは0.2~3モル%の範囲である。

【0042】臭化銀および/または沃化銀富有相は、本発明の乳剤に含まれるハロゲン化銀粒子を構成する全銀量の0.1%から10%の銀から構成されていることが好ましく、0.5%から5%の銀から構成されていることが更に好ましい。

【0043】上記の臭化銀および/または沃化銀富有相と、ハロゲン組成において異なるその他の相との界面は、明確な相境界を有していても、組成差により混晶を形成して不明確な境界であっても良く、また積極的に連続的な構造変化を持たせたものであっても良い。臭化銀および/または沃化銀富有相沃化銀含有相における臭化

26

銀含有率および沃化銀含有率は、X線回折法(例えば、「日本化学会編、新実験化学講座6、構造解析」丸善、に記載されている。)等を用いて分析することができる。

【0044】本発明では、一般式(I)~(III)で表される化合物が添加される前に、イリジウム化合物の存在下で臭化銀および/または沃化銀富有相の形成が行われる。本発明のハロゲン化銀粒子にイリジウム化合物を含有させる場合、少なくともその50%を上記一般式

(I)~(III)で表される化合物の添加前の臭化銀および/または沃化銀富有相の形成時に存在させることが好ましく、更に好ましくは80%以上のイリジウム化合物を一般式(I)~(III)で表される化合物形成前の臭化銀および/または沃化銀富有相の形成時に存在させることが好ましい。予めイリジウム化合物を含有させた臭化銀微粒子乳剤、沃臭化銀微粒子乳剤を添加することによって臭化銀局在相を形成することは、本発明において特に好ましい。

【0045】本発明におけるイリジウム化合物とは、周期律表第VIII族金属のイリジウムのイオンまたは錯イオンを含有した化合物である。好ましい使用量としては粒子総銀量の1モルあたり 10^{-3} ~ 10^{-10} モルの範囲であり、更に好ましくは 10^{-6} ~ 10^{-9} モルの範囲である。以下にこのイリジウム化合物について更に詳しく説明するが、これらに限定されるものではない。

【0046】イリジウム化合物は、3価または4価の塩または錯塩で、その中でも6個の配位子を含む3価の錯塩が特に好ましい。本発明に好ましく用いられるイリジウム化合物を以下に列挙するが、本発明に使用可能なイリジウム化合物はこれらに限定されない。

【0047】 $[\text{IrCl}_6]^{-3}$, $[\text{IrBr}_6]^{-3}$, $[\text{Ir}(\text{CN})_6]^{-3}$, $[\text{Ir}(\text{CN})_5\text{Cl}]^{-3}$, $[\text{Ir}(\text{CN})_5\text{Br}]^{-3}$, $[\text{Ir}(\text{CN})_5(\text{ピリジン})]^{-3}$, $[\text{Ir}(\text{CN})_5(\text{ピラジン})]^{-3}$, $[\text{Ir}(\text{CN})_5(\text{チアゾール})]^{-3}$, $[\text{Ir}(\text{CN})_5(\text{ピリミジン})]^{-3}$, $[\text{Ir}(\text{CN})_4\text{Cl}_2]^{-3}$, $[\text{Ir}(\text{CN})_4\text{Br}_2]^{-3}$, $[\text{IrBr}_2\text{Cl}_4]^{-3}$ 等は本発明に好ましく用いることができる。

【0048】本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤層の少なくとも一層(好ましくは全ての層)のハロゲン化銀粒子としては、95モル%以上の塩化銀よりなる塩臭化銀または沃塩化銀もしくは沃塩臭化銀である。塩化銀の含有量は好ましくは95モル%以上、更に好ましくは98~100モル%である。本発明においては、乳剤のハロゲン組成は粒子間で異なっても等しくても良いが、粒子間で等しいハロゲン組成を有する乳剤を用いると、各粒子の性質を均質にすることが容易である。

【0049】本発明に用いるハロゲン化銀乳剤に含まれるハロゲン化銀粒子の平均粒子サイズ(粒子の投影面積と等価な円の直径を以て粒子サイズとし、その数平均を

(15)

27

とったもの)は、 $0.1\mu\text{m} \sim 2\mu\text{m}$ が好ましい。また、それら粒子サイズ分布は変動係数(粒子サイズ分布の標準偏差を平均粒子サイズで除したもの)20%以下、望ましくは15%以下、更に好ましくは10%以下の所謂単分散なものが好ましい。粒子サイズ分布を単分散にすることは、本発明におけるハロゲン化銀粒子の臭化銀および/または沃化銀富有相を粒子間で均一に形成する観点からも望ましい。また、広いラチチュードを得る目的で上記の単分散乳剤を同一層にブレンドして使用することや、重層塗布することも好ましく行われる。

【0050】本発明は、八面体、(111)主平面を有する平板状粒子あるいはさらに高次の結晶面を有する形状の粒子にも適用できるが、本発明におけるハロゲン化銀粒子の形状は、立方体、十四面体、(100)主平面を有する平板状あるいはコーナー部に(111)面をもつ(100)主平面を有する平板状であることが好ましい。

【0051】本発明におけるハロゲン化銀粒子が平板状粒子である場合、アスペクト比が2以上、更に好ましくはアスペクト比が5以上の平板状粒子によって総投影面積の50%以上が占められることが好ましい。ここで言うアスペクト比とは、平板状粒子の主平面の面積と等しい面積を有する円の直径を、平板状粒子の主平面間の距離(即ち平板状粒子の厚み)で割った値である。

【0052】本発明に用いる塩臭化銀乳剤または沃塩化銀乳剤もしくは沃塩臭化銀乳剤は、P. Glafkides著 *Chimie et Physique Photographique* (Paul Montel社刊、1967年)、G. F. Duffin 著 *Photographic Emulsion Chemistry* (Focal Press社刊、1966年)、V. L. Zelikman et al著 *Making and Coating Photographic Emulsion* (Focal Press社刊、1964年)などに記載された方法を用いて調製することができる。すなわち、酸性法、中性法、アンモニア法等のいずれでもよく、また可溶性銀塩と可溶性ハロゲン塩を反応させる形式としては、片側混合法、同時混合法、及びそれらの組合せなどのいずれの方法を用いても良い。粒子を銀イオン過剰の雰囲気の下において形成させる方法(いわゆる逆混合法)を用いることもできる。同時混合法の一つの形式としてハロゲン化銀の生成する液相中のpAgを一定に保つ方法、すなわち、いわゆるコントロールド・ダブルジェット法を用いることもできる。この方法によると、結晶形が規則的で粒子サイズが均一に近いハロゲン化銀乳剤を得ることができる。更に、(100)主平面を有する平板状粒子は、例えば特開平7-168296号記載の方法を参考に形成可能である。

【0053】本発明のハロゲン化銀粒子の臭化銀および/または沃化銀富有相局在相またはその基質には、異種金属イオンまたはその錯イオンを含有させることが好ましい。好ましい金属としては周期律表の第VIII族、第IIb族に属する金属イオンあるいは金属錯体、及び鉛イオ

28

ン、タリウムイオンの中から選ばれる。主として局在相にはイリジウム、ロジウム、鉄などから選ばれるイオンまたはその錯イオン、また主として基質にはオスミウム、イリジウム、ロジウム、白金、ルテニウム、パラジウム、コバルト、ニッケル、鉄などから選ばれた金属イオンまたはその錯イオンを組合せて用いることができる。また局在相と基質とで金属イオンの種類と濃度をかけて用いることができる。これらの金属は複数種用いても良い。特にイリジウム化合物は臭化銀および/または沃化銀富有相に存在させることが好ましい。

【0054】これらの金属イオン提供化合物は、ハロゲン化銀粒子形成時に、分散媒になるゼラチン水溶液中、ハロゲン化物水溶液中、銀塩水溶液中またはその他の水溶液中、あるいはあらかじめ金属イオンを含有せしめたハロゲン化銀微粒子の形で添加しこの微粒子を溶解させる、等の手段によって本発明のハロゲン化銀粒子の局在相および/またはその他の粒子部分(基質)に含有せしめる。本発明で用いられる金属イオンを乳剤粒子中に含有させるには、粒子形成前、粒子形成中、粒子形成直後のいずれかで行うことができる。これは金属イオンを粒子のどの位置に含有させるかによって変えることができる。

【0055】本発明においては、一般式(I)、(II)または(III)で表される化合物を含有するハロゲン化銀乳剤層はいずれでも良いが、青感性色素によって分光増感されたハロゲン化銀乳剤層が好ましい。更に好ましくは、該青感性色素が下記一般式(IV)で表される分光増感色素である場合である。

【0056】以下に本発明に好ましく用いられる一般式(IV)で表される化合物について詳細に説明する。 Z_1 及び Z_2 は、各々独立に硫黄原子、セレン原子又は酸素原子を表す。好ましくは、 Z_1 及び Z_2 のうち少なくとも1つは硫黄原子である場合である。更に好ましくは、 Z_1 及び Z_2 とも硫黄原子である場合である。

【0057】 V_1 及び V_2 は各々独立に一価の置換基を表す。ただし、 V_1 及び V_2 は、芳香族基や、隣接する2つ以上の箇所て互いに結合してメチレンジオキシを形成する以外の縮合環を形成するものでなければ、いかなる一価の置換基でも良い。 V_1 及び V_2 は、好ましくは芳香族基以外の一価の置換基であり、隣接する2つの基が互いに結合して、縮合環を形成しない場合が好ましい。 V_1 及び V_2 における一価の置換基(Vとする)は、例えば、ハロゲン原子(例えば塩素、臭素、沃素、フッ素)、メルカプト基、シアノ基、カルボキシ基、リン酸基、スルホ基、ヒドロキシ基、炭素数1から10、好ましくは炭素数2から8、さらに好ましくは炭素数2から5のカルバモイル基(例えばメチルカルバモイル、エチルカルバモイル、モルホリノカルボニル)、炭素数0から10、好ましくは炭素数2から8、さらに好ましくは炭素数2から5のスルファモイル基(例えばメチルス

(16)

29

ルファモイル、エチルスルファモイル)、ニトロ基、炭素数1から20、好ましくは炭素数1から10、さらに好ましくは炭素数1から8のアルコキシ基(例えばメトキシ、エトキシ、2-メトキシエトキシ、2-フェニルエトキシ)

【0058】炭素数1から20、好ましくは炭素数2から12、さらに好ましくは炭素数2から8のアシル基(例えばアセチル、ベンゾイル、トリクロロアセチル)、炭素数1から20、好ましくは炭素数2から12、さらに好ましくは炭素数2から8のアシルオキシ基(例えばアセチルオキシ)、炭素数1から20、好ましくは炭素数2から12、さらに好ましくは炭素数2から8のアシルアミノ基(例えばアセチルアミノ)、炭素数1から20、好ましくは炭素数1から10、さらに好ましくは炭素数1から8のスルホニル基(例えばメタンスルホニル、エタンスルホニル、ベンゼンスルホニルなど)、炭素数1から20、好ましくは炭素数1から10、さらに好ましくは炭素数1から8のスルフィニル基(例えばメタンスルフィニル、ベンゼンスルフィニル)、炭素数1から20、好ましくは炭素数1から10、さらに好ましくは炭素数1から8のスルホニルアミノ基(例えばメタンスルホニルアミノ、エタンスルホニルアミノなど)、

【0059】アミノ基、炭素数1から20、好ましくは炭素数1から12、さらに好ましくは炭素数1から8の置換アミノ基(例えばメチルアミノ、ジメチルアミノ、ベンジルアミノ、アニリノ)、炭素数0から15、好ましくは炭素数3から10、さらに好ましくは炭素数3から6のアンモニウム基(例えばトリメチルアンモニウム、トリエチルアンモニウム)、炭素数0から15、好ましくは炭素数1から10、さらに好ましくは炭素数1から6のヒドラジノ基(例えばトリメチルヒドラジノ)、炭素数1から15、好ましくは炭素数1から10、さらに好ましくは炭素数1から6のウレイド基(例えばウレイド、N、N-ジメチルウレイド)、炭素数1から15、好ましくは炭素数1から10、さらに好ましくは炭素数1から6のイミド基(例えばスクシンイミド)、炭素数1から20、好ましくは炭素数1から12、さらに好ましくは炭素数1から8のアルキルまたはアリールチオ基(例えばメチルチオ、エチルチオ、カルボキシエチルチオ、スルホブチルチオなど)、炭素数2から20、好ましくは炭素数2から12、さらに好ましくは炭素数2から8のアルコキシカルボニル基(例えばメトキシカルボニル、エトキシカルボニル)、

【0060】炭素数1から18、好ましくは炭素数1から10、さらに好ましくは炭素数1から5の無置換アルキル基(例えば、直鎖、分枝鎖、環状のアルキル基で、メチル、エチル、プロピル、ブチル、イソブチル、シクロヘキシルが挙げられる)、炭素数1から18、好ましくは炭素数1から10、さらに好ましくは炭素数1から

30

5の置換アルキル基(ヒドロキシメチル、トリフルオロメチル、ベンジル、カルボキシエチル、エトキシカルボニルメチル、アセチルアミノメチル、4-アルコキシシクロヘキシル、また、ここでは好ましくは炭素数2から18、さらに好ましくは炭素数3から10、特に好ましくは炭素数3から5の不飽和炭化水素基(例えば、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルケニル基で、ビニル、エチニル、1-シクロヘキセニルなどが挙げられる)も置換アルキル基に含まれることにする。)、

【0061】炭素数1から20、好ましくは炭素数2から10、さらに好ましくは炭素数4から6の置換されても良いヘテロ環基(例えばピリジル、5-メチルピリジル、チエニル、フリル、モルホリノ、テトラヒドロフルフリル)が挙げられる。更に、これらの置換基上にさらにVが置換していても良い。

【0062】V₁及びV₂として、好ましいものは上述のアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、アシル基、シアノ基であり、さらに好ましくはアルキル基、アルコキシ基、シアノ基、ハロゲン原子であり、特に好ましくはメチル基、メトキシ基、シアノ基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子である。n₁及びn₂は、0、1、2、3又は4であるが、好ましくは0、1、2であり、さらに好ましくは1、2であり、特に好ましくは1である。n₁、n₂が2以上の時、V₁及びV₂が繰り返されるが同一である必要はない。

【0063】M₁は色素のイオン電荷を中性にするために必要であるとき、陽イオン又は陰イオンの存在を示すために式の中に含まれている。典型的な陽イオンとしては水素イオン(H⁺)、アルカリ金属イオン(例えばナトリウムイオン、カリウムイオン、リチウムイオン)、アルカリ土類金属イオン(例えばカルシウムイオン)などの無機陽イオン、アンモニウムイオン(例えば、アンモニウムイオン、テトラアルキルアンモニウムイオン、ピリジニウムイオン、エチルピリジニウムイオン)などの有機イオンが挙げられる。陰イオンは無機陰イオンあるいは有機陰イオンのいずれであってもよく、ハロゲン陰イオン(例えばフッ素イオン、塩素イオン、ヨウ素イオン)、置換アリールスルホン酸イオン(例えばp-トルエンスルホン酸イオン、p-クロルベンゼンスルホン酸イオン)、アリールジスルホン酸イオン(例えば1,3-ベンゼンスルホン酸イオン、1,5-ナフタレンジスルホン酸イオン、2,6-ナフタレンジスルホン酸イオン)、アルキル硫酸イオン(例えばメチル硫酸イオン)、硫酸イオン、チオシアン酸イオン、過塩素酸イオン、テトラフルオロホウ酸イオン、ピクリン酸イオン、酢酸イオン、トリフルオロメタンスルホン酸イオンが挙げられる。さらに、イオン性ポリマー又は色素と逆電荷を有する他の色素を用いても良い。また、C O₂⁻、S O₃⁻は、対イオンとして水素イオンを持つときはC O₂H、S O₃Hと表記することも可能である。m₁

(17)

31

は電荷を均衡させるのに必要な数を表し、分子内で塩を形成する場合に0である。好ましくは0~10であり、さらに好ましくは0~4であり、特に好ましくは0又は1である。

【0064】 R_1 および R_2 はそれぞれアルキル基を表し、例えば、炭素原子1から18、好ましくは1から7、特に好ましくは1から4の無置換アルキル基（例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、ヘキシル、オクチル、ドデシル、オクタデシル）、炭素原子1から18、好ましくは1から7、特に好ましくは1から4の置換アルキル基（例えば前述の Z_1 などの置換基として挙げた V_1 が置換した複素環基が挙げられる。好ましくはアラルキル基（例えばベンジル、2-フェニルエチル）、不飽和炭化水素基（例えばアリル）、ヒドロキシアリル基（例えば、2-ヒドロキシエチル、3-ヒドロキシプロピル）、カルボキシアリル基（例えば、2-カルボキシエチル、3-カルボキシプロピル、4-カルボキシブチル、カルボキシメチル）、アルコキシアリル基（例えば、2-メトキシエチル、2-（2-メトキシエトキシ）エチル）、アシルオキシアリル基（例えば2-アセチルオキシエチル）、アシルアルキル基（例えば2-アセチルエチル）

32

ル）、カルバモイルアルキル基（例えば2-モルホリノカルボニルエチル）、スルファモイルアルキル基（例えばN, N-ジメチルカルバモイルメチル）、スルホアルキル基（例えば、2-スルホエチル、3-スルホプロピル、3-スルホブチル、4-スルホブチル、2-〔3-スルホプロポキシ〕エチル、2-ヒドロキシ-3-スルホプロピル、3-スルホプロポキシエトキシエチル）、スルホアルケニル基、スルファトアルキル基（例えば、2-スルファトエチル基、3-スルファトプロピル、4-スルファトブチル）、複素環置換アルキル基（例えば2-（ピロリジン-2-オン-1-イル）エチル、テトラヒドロフルフリル）、アルキルスルホニルカルバモイルメチル基（例えばメタンスルホニルカルバモイルメチル）が挙げられる。

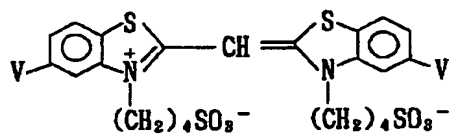
【0065】 R_1 および R_2 のアルキル基として好ましくは、上述のカルボキシアリル基、スルホアルキル基、無置換アルキル基であり、さらに好ましくはスルホアルキル基である。以下に本発明の一般式（IV）で表される化合物の具体例を示すが、これにより本発明が制限されるものではない。

【0066】

【化13】

(18)

33

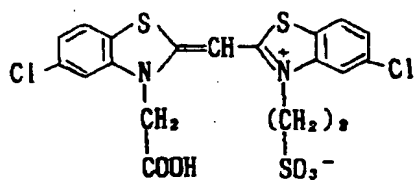


34

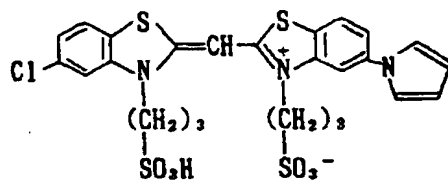


No.	V
IV - (1)	Cl
IV - (2)	Br
IV - (5)	I
IV - (6)	F
IV - (7)	H
IV - (8)	CH ₃
IV - (9)	OCH ₃
IV - (10)	CO ₂ H
IV - (11)	CO ₂ C ₂ H ₅

IV-(3)



IV-(4)



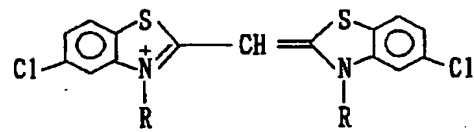
【0067】

【化14】

(19)

35

36

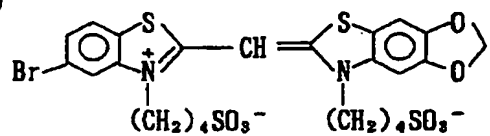

 $\text{HN}^+(\text{C}_2\text{H}_5)_3$

No.	R
IV - (12)	$(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3^-$
IV - (13)	$(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{SO}_3^-$
IV - (14)	CH_2CO_2^-
IV - (15)	$(\text{CH}_2)_2\text{SO}_3^-$
IV - (16)	$(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2^-$
IV - (17)	$(\text{CH}_2)_3\text{OSO}_3^-$
IV - (18)	$(\text{CH}_2)_2\text{OSO}_3^-$
IV - (19)	$(\text{CH}_2)_3\text{PO}_3^-$

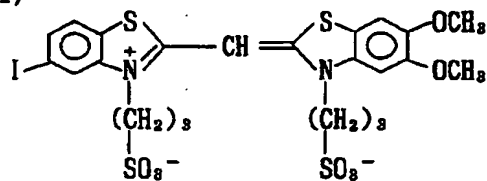
【0068】

【化15】

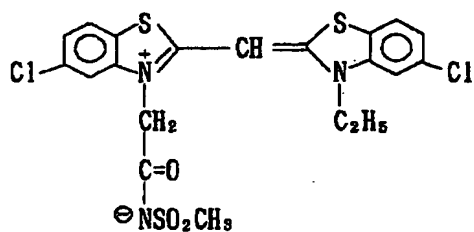
(20)

37
IV - (20) $\text{HN}^+(\text{C}_2\text{H}_5)_3$

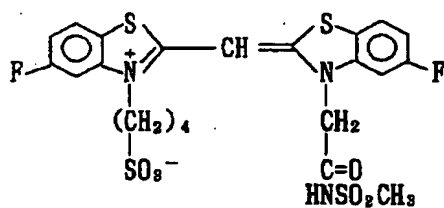
IV - (21)

 $\text{HN}^+(\text{C}_2\text{H}_5)_3$

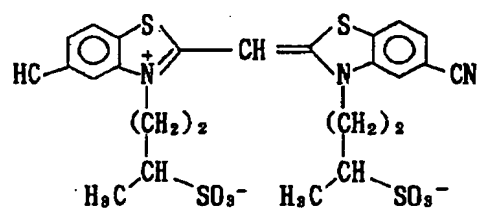
IV - (22)



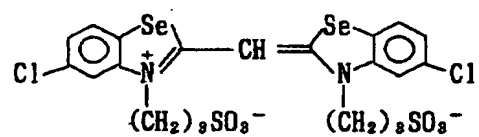
IV - (23)



IV - (24)

 $\text{HN}^+(\text{C}_2\text{H}_5)_3$

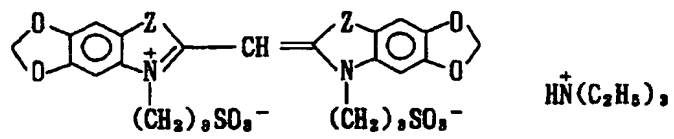
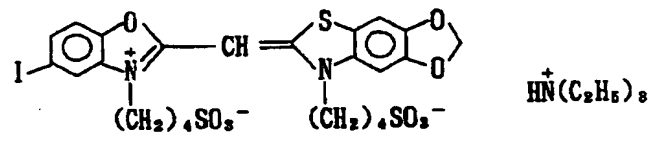
IV - (25)

 $\text{HN}^+(\text{C}_2\text{H}_5)_3$

(21)

39
IV - (26)

40

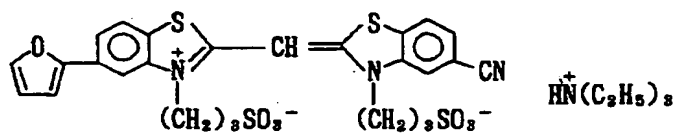


No.	Z
IV - (27)	S
IV - (28)	O

【0070】

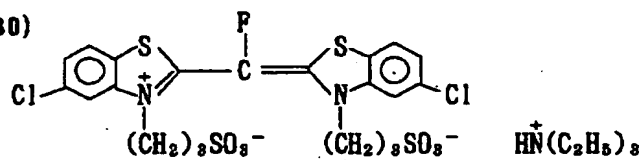
【化17】

(22)

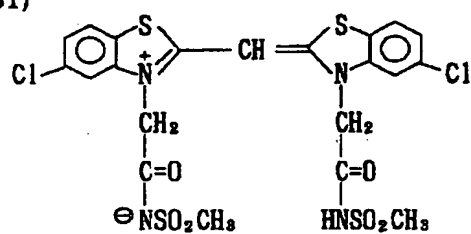
41
IV- (29)

42

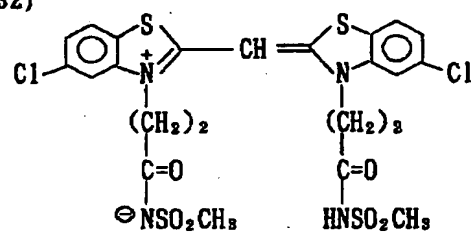
IV- (30)



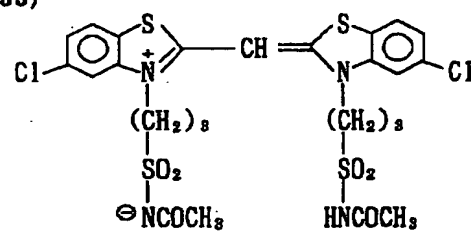
IV- (31)



IV- (32)



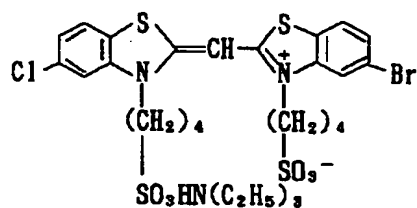
IV- (33)



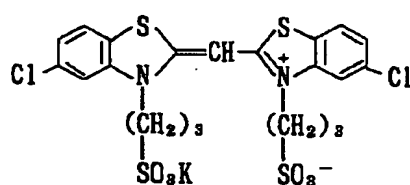
【0071】

【化18】

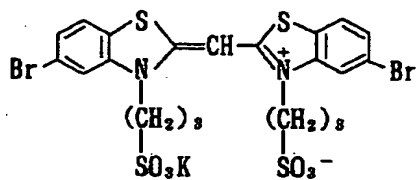
(23)

43
IV - (34)

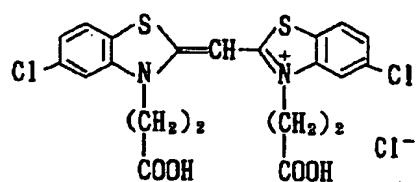
IV - (35)



IV - (36)

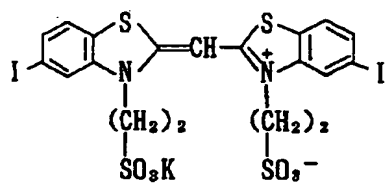


IV - (37)



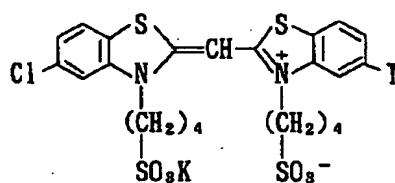
【0072】

IV - (38)

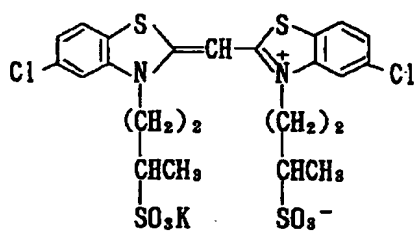


* * 【化19】

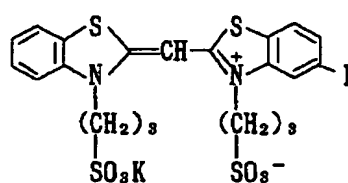
IV - (39)



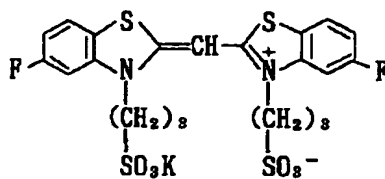
IV - (40)



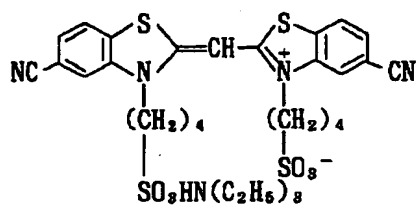
IV - (41)



IV - (42)



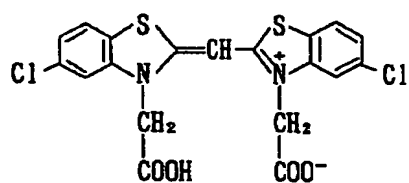
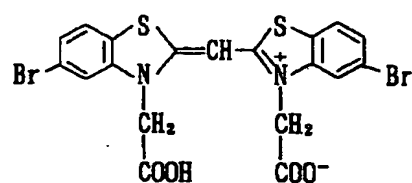
IV - (43)



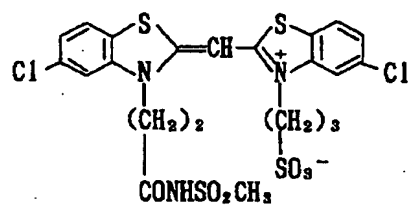
【0073】

【化20】

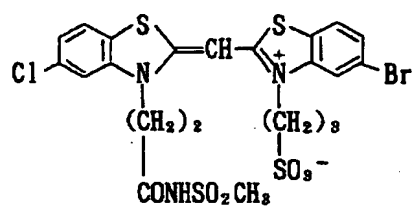
(24)

IV - (44)⁴⁵IV - (45)⁴⁶

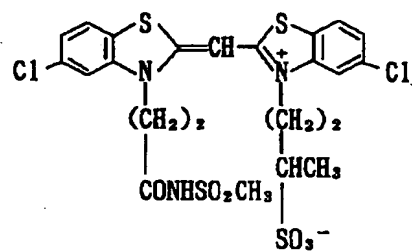
IV - (46)



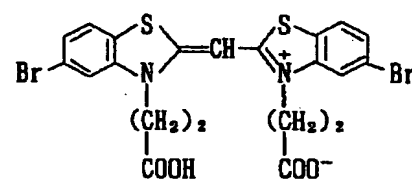
IV - (47)



IV - (48)



IV - (49)

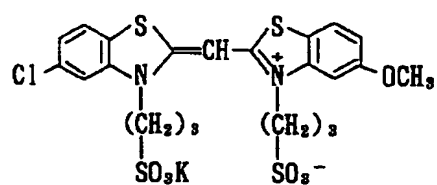


【0074】

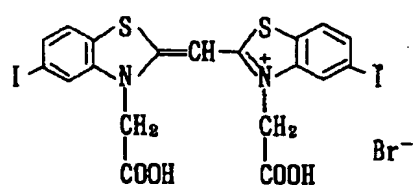
【化21】

(25)

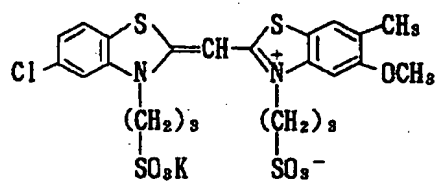
47
IV - (50)



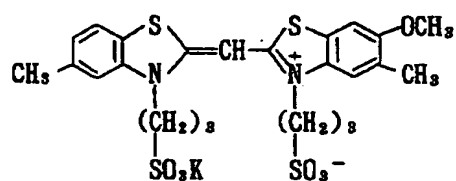
IV - (51)



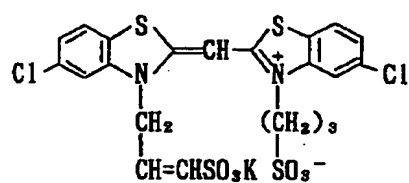
IV - (52)



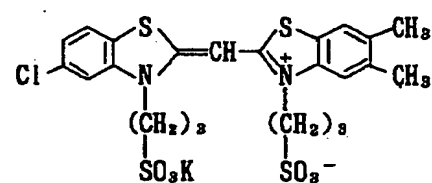
IV - (53)



IV - (54)



IV - (55)

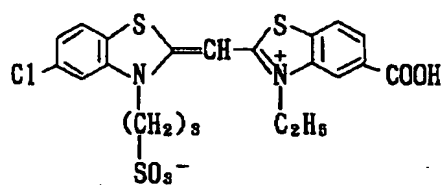


【0075】

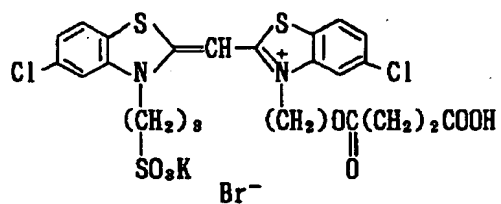
【化22】

(26)

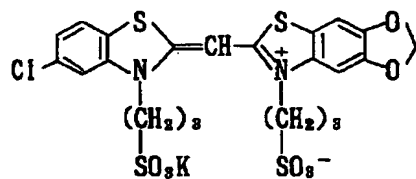
49
IV - (56)



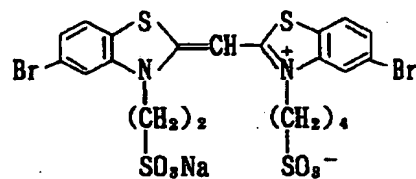
IV - (57)



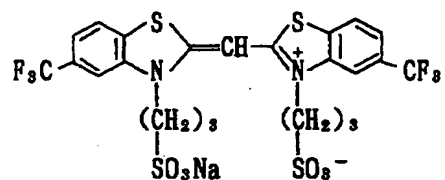
IV - (58)



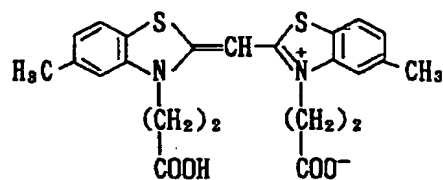
IV - (59)



IV - (60)



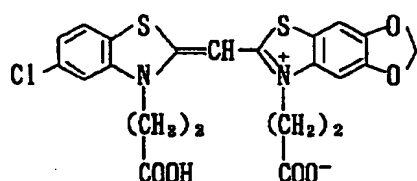
IV - (61)



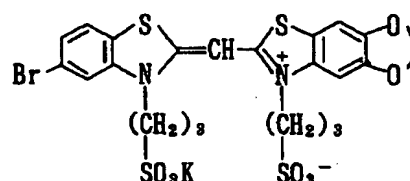
【0076】

【化23】

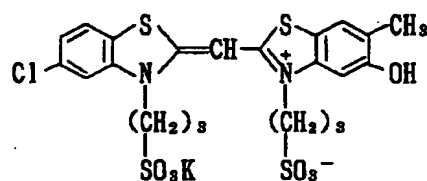
(27)

51
IV - (62)

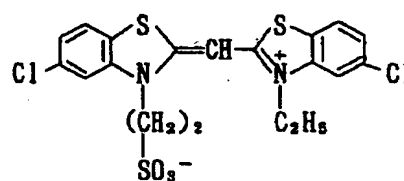
IV - (63)



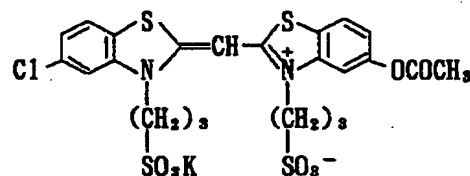
IV - (64)



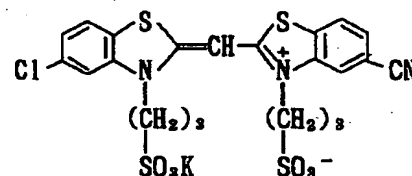
IV - (65)



IV - (66)



IV - (67)



【0077】一般式 (IV) で表される分光増感色素は、エフ・エム・ハーマー (F. M. Hamer) 著「ヘテロサイクリック・コンパウンズ・シアニン・ダイ・アンド・リレイティド・コンパウンズ」 (Heterocyclic Compounds-Cyanine dyes and related Compounds) (ジョン・ウィリー・アンド・サンズ John Wiley & Sons社・ニューヨーク、ロンドン、1964年刊)、米国特許第3, 582, 344号、同2, 734, 900号、エー・アイ・トルマチェフ (A. I. Tolmachev)ら Dokl. Akad. Nauk SS SR, 第177号, 第869~第872頁 (1967年)、ウクラインスキー・ヒミチエスキー・ジュルナル (Ukr. Khim. Zh.) 第40巻, 第6号, 第625~629頁 (1974年)、ジュルナル・オルガニチエスコイ・ヒミー (Zh. Org. Khim.) 第15巻, 第2号, 第400~407頁 (1979年) に記載の方法に基づいて合成することができる。さらに、5位に芳香族基を持つベンゾチアゾールは、特開平6-107646号記載の方法で合成することができる。

【0078】分光増感は、本発明の感光材料における各層の乳剤に対して所望の光波長域に分光感度を付与する目的で行われる。本発明において、一般式 (IV) で表される分光増感色素は好ましくは青感性乳剤層に用いられる。本発明の感光材料において、一般式 (IV) で表され

る分光増感色素の使用方法は、特開昭62-215272号公報に記載のものが好ましく用いられる。

【0079】これら分光増感色素をハロゲン化銀乳剤中に含有せしめるには、それらを直接乳剤中に分散してもよいし、あるいは水、メタノール、エタノール、プロパノール、メチルセルソルブ、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロパノール等の溶媒の単独もしくは混合溶媒に溶解して乳剤へ添加してもよい。また、特公昭44-23389号、同44-27555号、同57-22089号等に記載のように酸または塩基を共存させて水溶液としたり、米国特許第3, 822, 135号、同第4, 006, 025号等に記載のように界面活性剤を共存させて水溶液あるいはコロイド分散物としたものを乳剤へ添加してもよい。また、フェノキシエタノール等の実質上水と非混和性の溶媒に溶解したのち、水または親水性コロイドに分散したものを乳剤に添加してもよい。特開昭53-102733号、同58-105141号に記載のように親水性コロイド中に直接分散させ、その分散物を乳剤に添加してもよい。

【0080】乳剤中に添加する時期としては、これまで有用であると知られている乳剤調製のいかなる段階であってもよい。つまりハロゲン化銀乳剤の粒子形成前、粒子形成中、粒子形成直後から水洗工程に入る前、化学増

(28)

53

感前、化学増感中、化学増感直後から乳剤を冷却固化するまで、塗布液調製時、のいずれからでも選ぶことができる。最も普通には化学増感の完了後、塗布前までの時期に行なわれるが、米国特許第 3, 628, 969 号および同第 4, 225, 666 号に記載されているように化学増感剤と同時期に添加し分光増感を化学増感と同時に進行なうことも、特開昭 58-113928 号に記載されているように化学増感に先立って行なうこともでき、またハロゲン化銀粒子沈澱生成の完了前に添加し分光増感を開始することもできる。更にまた米国特許第 4, 225, 666 号に教示されているように分光増感色素を分けて添加すること、すなわち一部を化学増感に先立って添加し、残部を化学増感の後で添加することも可能であり、米国特許第 4, 183, 756 号に教示されている方法を始めとしてハロゲン化銀粒子形成中のどの時期であつてもよい。これらの中で特に乳剤の水洗工程前或いは化学増感前に増感色素を添加することが好ましく、本発明の臭化銀および/または沃化銀富有相形成前に添加されることが好ましい。

【0081】これらの分光増感色素の添加量は場合に依りて広範囲にわたり、ハロゲン化銀 1 モルあたり 0.5×10^{-6} モル～ 1.0×10^{-2} モルの範囲が好ましい。更に好ましくは、 1.0×10^{-6} モル～ 5.0×10^{-3} モルの範囲である。本発明の一般式 (IV) で表される分光増感色素にもこれら添加量範囲が適用できる。

【0082】本発明のハロゲン化銀乳剤は、化学増感を施されることが好ましい。化学増感法については、不安定硫黄化合物の添加に代表される硫黄増感、金増感に代表される貴金属増感、あるいは還元増感等を単独もしくは併用して用いることができる。化学増感に用いられる化合物については、特開昭 62-215272 号の第 18 頁右下欄から第 22 頁右上欄に記載のものが好ましく用いられる。

【0083】本発明のハロゲン化銀乳剤は、当業界に知られる金増感を施したものであることが好ましい。金増感を施すことにより、レーザー光等によって走査露光したときの写真性能の変動を更に小さくすることができるからである。

【0084】用いる金化合物としては、金酸化数が 1 価でも 3 価でもよく、多種の金化合物を用いることが可能である。代表的な例としてはテトラクロロ金 (III) 酸、テトラシアノ金 (III) 酸あるいはテトラキス (チオシアナト) 金 (III) 酸もしくはそれらのアルカリ金属塩、ビス (チオスルファト) 金 (I) 酸塩、塩化ジメチルローダナト金 (I) 酸の錯イオンもしくは錯塩を挙げることができる。また、金化合物と硫黄化合物とをあらかじめ分散媒中で反応させて得た硫化金コロイドとして金化合物を添加することも好ましい。これらの金化合物の添加量は、おおむねハロゲン化銀 1 モル当たり、 1×10^{-9} ～ 1×10^{-3} モルの範囲であり、好ましくは 1

54

$\times 10^{-8}$ ～ 1×10^{-4} モルの範囲であり、更に好ましくは 1×10^{-7} ～ 1×10^{-5} モルの範囲である。また、これらの金化合物の添加はハロゲン化銀乳剤の調製時に行われるが、化学増感を終了するまでの間が好ましい。

【0085】本発明においては、金増感を他の増感法、例えば硫黄増感、セレン増感、テルル増感、還元増感あるいは金化合物以外を用いた貴金属増感等と組み合わせてもよい。

【0086】本発明の乳剤には、チオスルホン酸化合物及びスルフィン酸化合物を含有することが好ましい。特に、一般式 (X)、(Y) でそれぞれ表わされるチオスルホン酸化合物及びスルフィン酸化合物を含有することが好ましい。

【0087】

【化 24】

一般式 (X)



一般式 (Y)



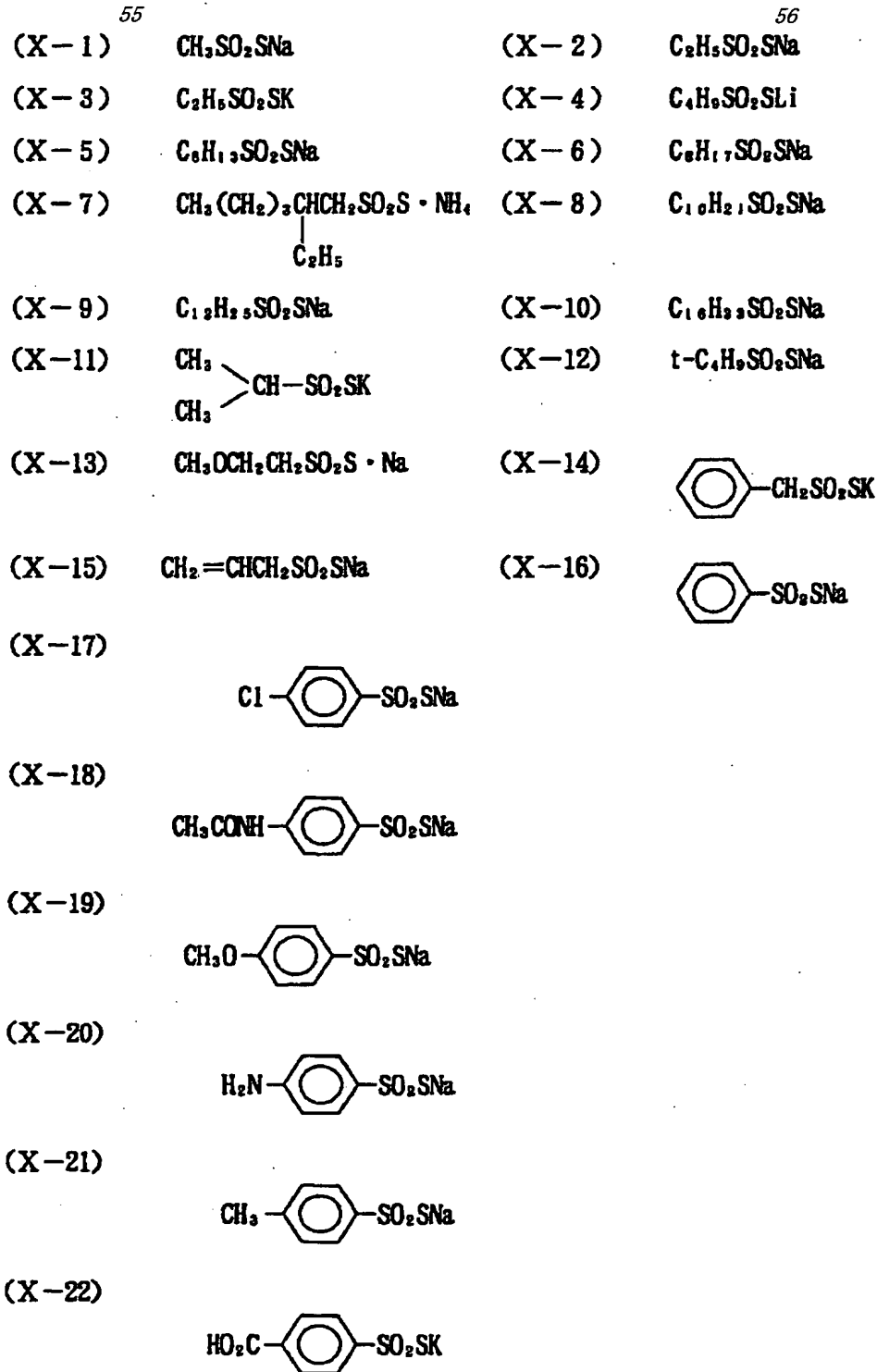
【0088】一般式 (X) 及び一般式 (Y) において、 R^{21} 及び R^{22} は互いに独立に脂肪族基、芳香族基または複素環基を表わし、 M^{21} 及び M^{22} は互いに独立に陽イオンを表わす。一般式 (X) 及び一般式 (Y) 中の R^{21} 及び R^{22} で表わされる脂肪族基は、直鎖、分岐、環状アルキル基、アルケニル基及びアルキニル基を含み、その炭素数に特に制限はないが、水；メタノールやエタノールなどの低級アルコールや酢酸エチル等の有機溶媒；又は、これらの混合溶媒に溶解する程度の炭素数が好ましい。 R^{21} 及び R^{22} で表わされる芳香族基としては、フェニル基やナフチル基が含まれ、また複素環基としては、ヘテロ原子として窒素原子、酸素原子又は硫黄原子の少なくとも 1 つを含む 5～7 員環が好ましく、この環は、飽和でも不飽和でもよい。またベンゼン環等の他の環が縮合したものでもよい。これらの脂肪族基、芳香族基及び複素環基に置換し得る置換基としては、その数や種類に特に制限はないが、先に挙げたような水や有機溶媒もしくはその混合溶媒への溶解を促進するもの、または少なくとも妨げないものが好ましい。

【0089】置換基の具体例としては、アルコキシ基、アリール基、アルキル基、ハロゲン原子、アミノ基、カルボキシ基、ヒドロキシ基、複素環基等が挙げられる。 M^{21} 及び M^{22} で表わされる陽イオンとしては、アルカリ金属 (例えば、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+)、アンモニウムイオン (NH_4^+ 、テトラエチルアンモニウムイオン) 等が挙げられる。以下にチオスルホン酸化合物とスルフィン酸化合物の代表的な具体例を挙げる。

【0090】

【化 25】

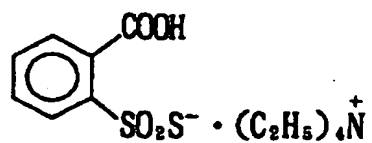
(29)



(30)

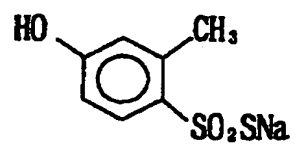
57

(X-23)

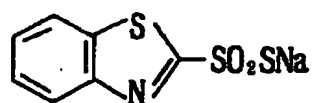


58

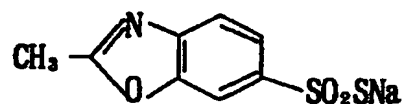
(X-24)



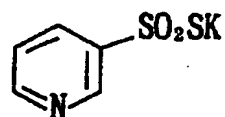
(X-25)



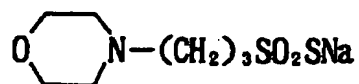
(X-26)



(X-27)



(X-28)

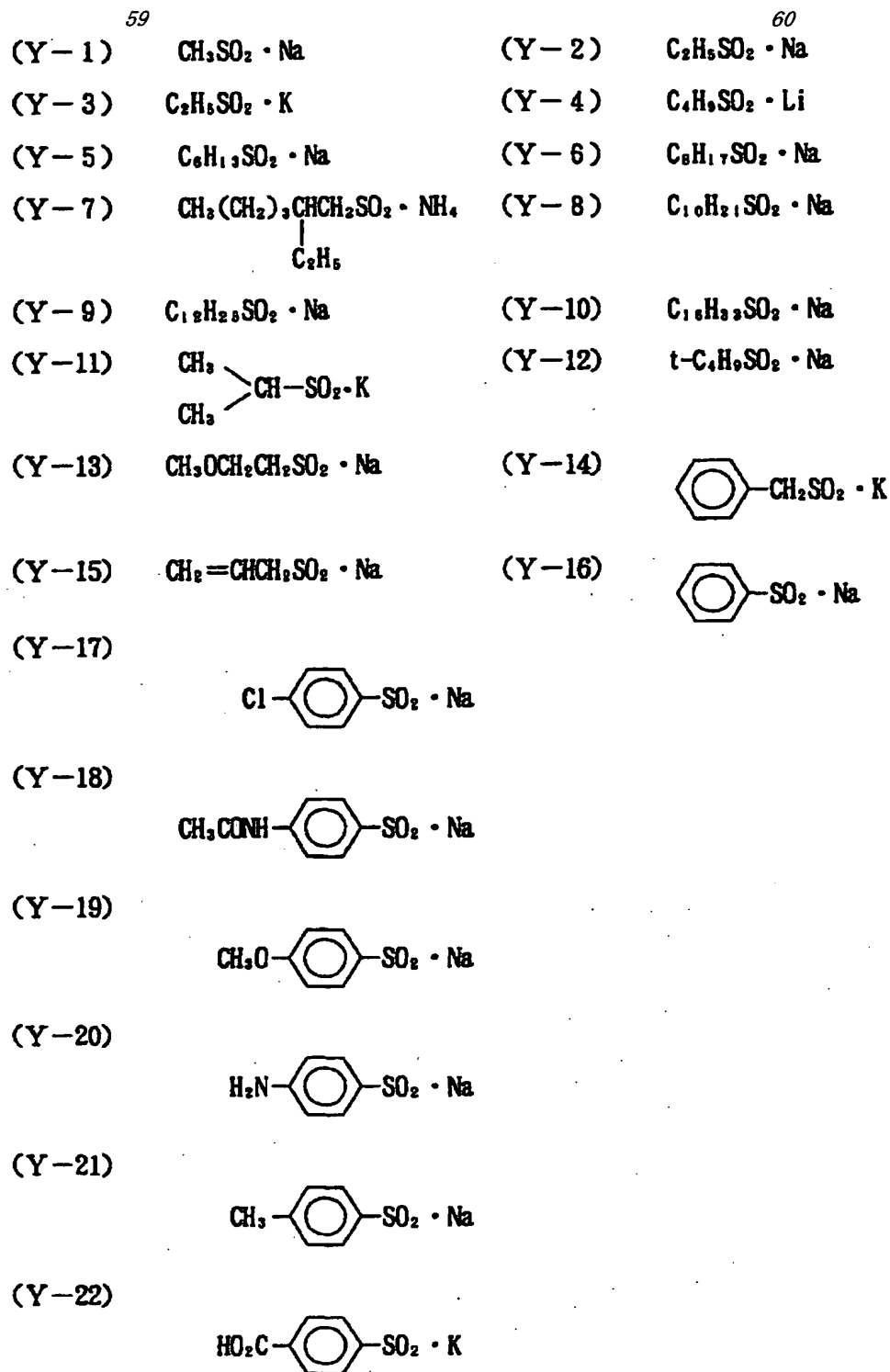


【0092】チオスルホン酸化合物の添加量はハロゲン 40 化する。
 化銀1モルあたり、好ましくは $1 \times 10^{-8} \sim 5 \times 10^{-3}$
 モル、より好ましくは $1 \times 10^{-7} \sim 5 \times 10^{-5}$ モルであ

【0093】

【化27】

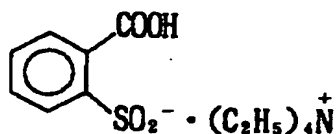
(31)



(32)

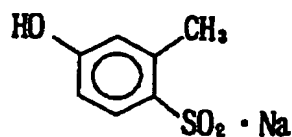
61

(Y-23)

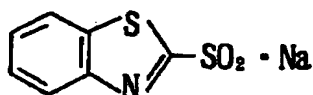


62

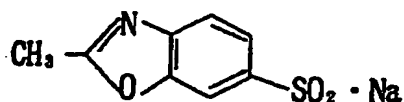
(Y-24)



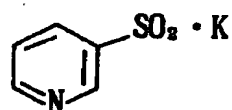
(Y-25)



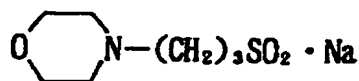
(Y-26)



(Y-27)



(Y-28)



【0095】スルフィン酸化合物の添加量は、ハロゲン化銀1モルあたり、好ましくは 1×10^{-8} モル～ 1×10^{-3} モル、より好ましくは 1×10^{-7} ～ 5×10^{-5} モルである。チオスルホン酸化合物及びスルフィン酸化合物は、添加する量を予め混合した状態に置き、同時に添加することが好ましい。その混合液の添加位置は、いずれかの工程に限定されるものではないが、粒子形成中及び化学増感工程中に添加することが好ましい。粒子形成50%終了までに添加し、化学増感初期に添加することが更に好ましい。

【0096】また、本発明は、感光材料の保存時の安定性および露光後から現像までの時間変動に対する性能変

動の安定性の観点から、特願平11-51119号に記載の酸化防止剤を併用することが特に好ましい。

【0097】本発明のハロゲン化銀乳剤には、乳剤の、あるいは感光材料の、製造工程、保存中あるいは写真処理中のかぶりを防止し、あるいは写真性能を安定化させる目的で、種々の化合物を含有させることができる。すなわちアゾール類、例えばベンゾチアゾリウム塩、ニトロイミダゾール類、ニトロベンズイミダゾール類、クロロベンズイミダゾール類、プロモベンズイミダゾール類、メルカプトチアゾール類、メルカプトベンゾチアゾール類、メルカプトベンズイミダゾール類、メルカプトチアイジアゾール類、アミノトリアゾール類、ベンゾト

(33)

63

リアゾール類、ニトロベンゾトリアゾール類、メルカプトテトラゾール類（特に、1-フェニル-5-メルカプトテトラゾールなど）、メルカプトピリミジン類、メルカプトトリアジン類など；例えばオキサゾリンチオンのようなチオケト化合物；アザインデン類、例えばトリアザインデン類、テトラアザインデン類（特に4-ヒドロキシ置換（1, 3, 3a, 7）テトラアザインデン）ペンタアザインデン類；ベンゼンチオスルホン酸、ベンゼンスルフィン酸、ベンゼンスルホン酸アミドなどのようなかぶり防止剤または安定剤として知られた多くの化合物を加えることができる。特に好ましいのは、メルカプトテトラゾール類である。これは、かぶり防止、安定化以外に高照度感度を更に高める働きがあり好ましい。

【0098】これらの化合物の具体例は前出の特開昭62-215272号公報明細書の第39頁～第72頁に記載のものが好ましく用いられる。更に欧州特許（EP）0447647号に記載された5-アリアルミノ-1, 2, 3, 4-チアトリアゾール化合物（該アリアル残基には少なくとも一つの電子吸引性基を持つ）も好ましく用いられる。

【0099】本発明のハロゲン化銀写真感光材料には、その他従来公知の写真用素材や添加剤を使用できる。支持体としては、透過型支持体や反射型支持体を用いることができる。透過型支持体としては、セルロースナイトレートフィルムやポリエチレンテレフタレートなどの透過フィルム、更には2, 6-ナフタレンジカルボン酸（NDCA）とエチレングリコール（EG）とのポリエステルやNDCAとテレフタル酸とEGとのポリエステル等に磁性層などの情報記録層を設けたものが好ましく用いられる。反射型支持体としては特に複数のポリエチレン層やポリエステル層でラミネートされ、このような耐水性樹脂層（ラミネート層）の少なくとも一層に酸化チタン等の白色顔料を含有する反射支持体が好ましい。また、反射型支持体としては、透過型支持体、または上記のような反射型支持体上に、白色顔料を含有する親水性コロイド層を塗設したものでよい。

【0100】或いは、反射型支持体は、鏡面反射性または第二種拡散反射性の金属表面をもつ支持体であってもよい。第二種拡散反射性とは、鏡面を有する表面に凹凸を与えて微細な異なった方向を向く鏡面に分割して、分割された微細な表面（鏡面）の向きを分散化させることによって得た拡散反射性のことをいう。第二種拡散反射性の表面の凹凸は、中心面に対する三次元平均粗さが0.1～2μm、好ましくは0.1～1.2μmである。表面の凹凸の周波数は、粗さ0.1μm以上の凹凸について0.1～2000サイクル/mmであることが好ましく、さらに50～600サイクル/mmであることが好ましい。このような支持体の詳細については、特開平2-239244号に記載されている。

64

【0101】更に前記の耐水性樹脂層中には蛍光増白剤を含有するのが好ましい。また、蛍光増白剤は感材の親水性コロイド層中に分散してもよい。蛍光増白剤として、好ましくは、ベンゾオキサゾール系、クマリン系、ピラゾリン系が用いる事ができる、更に好ましくは、ベンゾオキサゾリルナフタレン系及びベンゾオキサゾリルスチルベン系の蛍光増白剤である。使用量は、特に限定されないが、好ましくは1～100mg/m²である。耐水性樹脂に混合する場合の混合比は、好ましくは樹脂に対して0.0005～3質量%であり、更に好ましくは0.001～0.5質量%である。

【0102】本発明における親水性コロイド層は、公知の親水性分散媒を単独であるいは他の高分子材料と併用して用いることによって形成する事が出来る。親水性分散媒としては、ゼラチンが好ましく用いられる他、ゼラチン誘導体（例えばフタル化ゼラチン、エステル化ゼラチン等）、ゼラチンと他の高分子の共重合体、ゼラチン以外の蛋白質、多糖類（例えば寒天、デキストラン等）、合成親水性高分子等を単独あるいは併用して用いることができる。これらの分散媒は公知の硬化剤を用いて好ましく硬化できる。本発明において使用可能なこれら分散媒および硬化剤はリサーチ・ディスクロージャー（1994年9月）アイテム36544、第II節に記載されている。

【0103】本発明のハロゲン化銀写真感光材料は、従来公知であるいずれの用途においても用いることができる。例えば、白黒写真感光材料（例えば医療用Xレイ用感光材料、印刷用感光材料、印画紙、ネガフィルム、マイクロフィルム、直接ポジ写真感光材料）、超微粒子乾板感光材料（例えば、LSIフォトマスク用、シャドウマスク用、液晶マスク用）、カラー写真感光材料（例えばカラー印画紙、カラー映画用フィルム、カラーネガフィルム、カラー反転フィルム、直接反転カラー感光材料、銀色素漂白法写真感光材料など）。更に、拡散転写型写真感光材料（例えば、カラー拡散転写要素、銀塩拡散転写要素）、熱現像感光材料（黒白、カラー）、高密度デジタル記録材料、ホログラフィー用感光材料等を用いることができるが、中でもカラー写真感光材料に用いられることが好ましく、特にカラー印画紙およびカラー映画用フィルムに用いられることが好ましい。

【0104】本発明の感光材料をカラー写真感光材料として用いる場合は、支持体上にイエロー発色性ハロゲン化銀乳剤層、マゼンタ発色性ハロゲン化銀乳剤層、シアン発色性ハロゲン化銀乳剤層を少なくとも一層ずつ塗設して構成することができる。一般のカラー印画紙では、ハロゲン化銀乳剤の感光する光と補色の関係にある色素を形成するカラーカップラーを含有させることで減色法の色再現を行なうことができる。一般的なカラー印画紙では、ハロゲン化銀乳剤粒子は前述の発色層の順に青感性、緑感性、赤感性の分光増感色素によりそれぞれ分光

増感され、また支持体上に前出の順で塗設して構成することができる。しかしながら、これと異なる順序であっても良い。つまり迅速処理の観点から平均粒子サイズの最も大きなハロゲン化銀粒子を含む感光層が最上層にすることが好ましい場合や、照射下での保存性の観点から、最下層をマゼンタ発色感光層にすることなどが好ましい場合もある。また感光層と発色色相とは、上記の対応を持たない構成としても良く、赤外感光性ハロゲン化銀乳剤層を少なくとも一層用いることもできる。

【0105】シアン、マゼンタ、またはイエローカプラーは高沸点有機溶媒の存在下で（または不存在下で）ローダブルラテックスポリマー（例えば米国特許第4, 203, 716号）に含浸させて、または水不溶性かつ有機溶媒可溶性のポリマーとともに溶かして親水性コロイド水溶液に乳化分散させることが好ましい。好ましく用いることのできる水不溶性かつ有機溶媒可溶性のポリマーは、米国特許第4, 857, 449号明細書の第7欄～15欄及び国際公開WO88/00723号明細書の第12頁～30頁に記載の単独重合体または共重合体が挙げられる。より好ましくはメタクリレート系あるいはアクリルアミド系ポリマー、特にアクリルアミド系ポリマーの使用が色像安定性等の点で好ましい。

【0106】本発明に係わる感光材料には、カプラーと共に欧州特許EP0, 277, 589A2号明細書に記載のような色像保存性改良化合物を使用することが好ましい。特にピラゾロアゾールカプラーや、ピロロトリアゾールカプラーとの併用が好ましい。即ち、発色現像処理後に残存する芳香族アミン系現像主薬と化学結合して、化学的に不活性でかつ実質的に無色の化合物を生成する前記特許明細書中の化合物および／または発色現像処理後に残存する芳香族アミン系発色現像主薬の酸化体と化学結合して、化学的に不活性でかつ実質的に無色の化合物を生成する前記特許明細書中の化合物を同時または単独に用いることが、例えば処理後の保存における膜中残存発色現像主薬ないしその酸化体とカプラーの反応による発色色素生成によるステイン発生とその他の副作用を防止する点で好ましい。

【0107】またシアンカプラーとしては、特開平2-33144号公報に記載のジフェニルイミダゾール系シアンカプラーの他に、欧州特許EP0, 333, 185A2号明細書に記載の3-ヒドロキシピリジン系シアンカプラー（なかでも具体例として列挙されたカプラー（42）の4当量カプラーに塩素離脱基をもたせて2当量化したものや、カプラー（6）や（9）が特に好ましい）や特開昭64-32260号公報に記載された環状活性メチレン系シアンカプラー（なかでも具体例として列挙されたカプラー例3, 8, 34が特に好ましい）、欧州特許EP0, 456, 226A1号明細書に記載のピロピラゾール型シアンカプラー、欧州特許EP0, 484, 909号に記載のピロイミダゾール型シアン

カプラー、欧州特許EP0, 488, 248号明細書及びEP0, 491, 197A1号明細書に記載のピロロトリアゾール型シアンカプラーの使用が好ましい。その中でもピロロトリアゾール型シアンカプラーの使用が特に好ましい。

【0108】また、イエローカプラーとしては、前記表中に記載の化合物の他に、欧州特許EP0, 447, 969A1号明細書に記載のアシル基に3～5員の環状構造を有するアシルアセトアミド型イエローカプラー、欧州特許EP0, 482, 552A1号明細書に記載の環状構造を有するマロンジアニリド型イエローカプラー、米国特許第5, 118, 599号明細書に記載されたジオキサン構造を有するアシルアセトアミド型イエローカプラーが好ましく用いられる。その中でも、アシル基が1-アルキルシクロプロパン-1-カルボニル基であるアシルアセトアミド型イエローカプラー、アニリドの一方がインドリン環を構成するマロンジアニリド型イエローカプラーの使用が特に好ましい。これらのカプラーは、単独あるいは併用することができる。

【0109】本発明に用いられるマゼンタカプラーとしては、前記の表の公知文献に記載されたような5-ピラゾロン系マゼンタカプラーやピラゾロアゾール系マゼンタカプラーが用いられるが、中でも色相や画像安定性、発色性等の点で特開昭61-65245号に記載されたような2級又は3級アルキル基がピラゾロトリアゾール環の2, 3又は6位に直結したピラゾロトリアゾールカプラー、特開昭61-65246号に記載されたような分子内にスルホンアミド基を含んだピラゾロアゾールカプラー、特開昭61-147254号に記載されたようなアルコキシフェニルスルホンアミドバラスト基を持つピラゾロアゾールカプラーや欧州特許第226, 849A号や同第294, 785A号に記載されたような6位にアルコキシ基やアリーロキシ基をもつピラゾロアゾールカプラーの使用が好ましい。

【0110】前記の反射型支持体、ハロゲン化銀乳剤、更にはハロゲン化銀粒子中にドーブされる異種金属錯体種、ハロゲン化銀乳剤の保存安定剤またはカブリ防止剤、化学増感法（増感剤）、分光増感法（分光増感剤）、シアン、マゼンタ、イエローカプラーおよびその乳化分散法、色像保存性改良剤（ステイン防止剤や褪色防止剤）、染料（着色層）、ゼラチン種、感材の層構成や感材の被膜pHなどについては、表1～2の特許に記載のものが本発明に好ましく適用できる。ここで、下記のハロゲン化銀乳剤については、本発明に用いられる塩化銀含有率95モル%以上の沃塩臭化銀乳剤または沃塩化銀乳剤とともに併用されるハロゲン化銀乳剤に関するものであり、また同様に下記の分光増感剤についても本発明の一般式（IV）で表される分光増感色素とともに併用される分光増感剤に関するものである。

【0111】

(35)

67

68

【表1】

表1

要 素	特開平7-104448号	特開平7-77775号	特開平7-301895号
反射型支持体	第7欄12行目～12欄18行目	第35欄43行目～44欄1行目	第5欄40行目～8欄26行目
ハロゲン化銀乳剤	第72欄28行目～74欄18行目	第44欄36行目～46欄29行目	第77欄48行目～80欄28行目
異種金属イオン種	第74欄18行目～同欄44行目	第46欄30行目～47欄5行目	第80欄29行目～81欄6行目
保存安定剤またはカブリ防止剤	第75欄9行目～同欄18行目	第47欄20行目～同欄29行目	第18欄11行目～31欄37行目 (特に第31欄17行目)
化学増感法 (化学増感剤)	第74欄45行目～75欄6行目	第47欄7行目～同欄17行目	第81欄9行目～同欄17行目
分光増感法 (分光増感剤)	第75欄19行目～76欄45行目	第47欄30行目～48欄6行目	第81欄21行目～82欄48行目
シアンカプラー	第12欄20行目～39欄49行目	第62欄50行目～同欄16行目	第88欄49行目～89欄16行目
イエローカプラー	第87欄40行目～88欄3行目	第63欄17行目～同欄30行目	第89欄17行目～同欄30行目
マゼンタカプラー	第88欄4行目～同欄18行目	第63欄3行目～64欄11行目	第31欄34行目～77欄44行目と88欄32行目～同欄46行目
カプラーの乳化分散法	第71欄3行目～72欄11行目	第61欄38行目～同欄49行目	第67欄35行目～同欄48行目

【0112】

* * 【表2】

表2

要 素	特開平7-104448号	特開平7-77775号	特開平7-301895号
色像保存性改良剤 (アイン防止剤)	第39欄50行目～70欄9行目	第61欄50行目～62欄49行目	第87欄49行目～88欄48行目
褪色防止剤	第70欄10行目～71欄2行目		
染料(着色層)	第77欄42行目～78欄41行目	第7欄14行目～19欄42行目と50欄3行目～51欄14行目	第9欄27行目～18欄10行目
ゼラチン種	第78欄42行目～同欄48行目	第51欄15行目～同欄20行目	第83欄13行目～同欄19行目
感材の層構成	第39欄11行目～同欄26行目	第44欄2行目～同欄35行目	第31欄38行目～32欄33行目
感材の被膜pH	第72欄12行目～同欄28行目		
走査露光	第76欄8行目～77欄41行目	第49欄7行目～50欄2行目	第82欄49行目～83欄12行目
現像液中の保恒剤	第88欄19行目～89欄22行目		

【0113】本発明に係わる感光材料は可視光で露光されても赤外光で露光されても良い。露光方法としては低照度露光でも高照度露光でもよい。また、露光に際して、米国特許第4,880,726号に記載のバンドストップフィルタを用いることが好ましい。これによって光混色を取り除かれ、色再現性が著しく向上する。

【0114】さらに本発明の感光材料は、通常のネガプリンターを用いたプリントシステムに使用される以外に、陰極線(CRT)を用いた走査露光方式にも適している。陰極線管露光装置は、レーザーを用いた装置に比べて、簡便でかつコンパクトであり、低コストになる。また、光軸や色の調整も容易である。画像露光に用いる陰極線管には、必要に応じてスペクトル領域に発光を示す各種発光体が用いられる。例えば赤色発光体、緑色発光体、青色発光体のいずれか1種、あるいは2種以上が混合されて用いられる。スペクトル領域は、上記の赤、緑、青に限定されず、黄色、橙色、紫色或いは赤外領域に発光する蛍光体も用いられる。特に、これらの発光体

を混合して白色に発光する陰極線管がしばしば用いられる。

【0115】感光材料が異なる分光感度分布を有する複数の感光性層を持ち、陰極線管も複数のスペクトル領域の発光を示す蛍光体を有する場合には、複数の色を一度に露光、即ち陰極線管に複数の色の画像信号を入力して管面から発光させてもよい。各色ごとの画像信号を順次入力して各色の発光を順次行わせ、その色以外の色をカットするフィルムを通して露光する方法(面順次露光)を採っても良く、一般には、面順次露光の方が、高解像度の陰極線管を用いることができるため、高画質化のためには好ましい。

【0116】本発明の感光材料は、ガスレーザー、発光ダイオード、半導体レーザー、半導体レーザーあるいは半導体レーザーを励起光源に用いた固体レーザーと非線形光学結晶を組合わせた第二高調波発生光源(SHG)等の単色高密度光を用いたデジタル走査露光方式に好ましく使用される。システムをコンパクトで、安価なもの

40

50

(36)

69

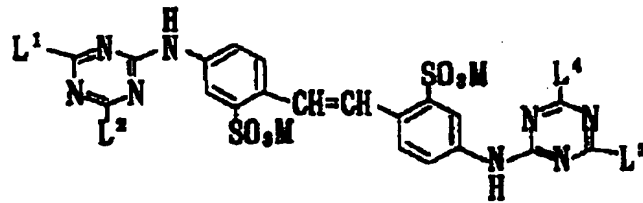
にするために半導体レーザー、半導体レーザーあるいは固体レーザーと非線形光学結晶を組合わせた第二高調波発生光源 (SHG) を使用することが好ましい。特にコンパクトで、安価、更に寿命が長く安定性が高い装置を設計するためには半導体レーザーの使用が好ましく、露光光源の少なくとも一つは半導体レーザーを使用することが好ましい。

【0117】このような走査露光光源を使用する場合、本発明の感光材料の分光感度極大波長は、使用する走査露光用光源の波長により任意に設定することができる。半導体レーザーを励起光源に用いた固体レーザーあるいは半導体レーザーと非線形光学結晶を組合わけて得られるSHG光源では、レーザーの発振波長を半分にするので、青色光、緑色光が得られる。従って、感光材料の分光感度極大は通常の青、緑、赤の3つの波長領域に持たせることが可能である。このような走査露光における露光時間は、画素密度を400dpiとした場合の画素サイズを露光する時間として定義すると、好ましい露光時間としては 10^{-4} 秒以下、更に好ましくは 10^{-6} 秒以下である。

【0118】本発明に適用できる好ましい走査露光方式については、前記の表に掲示した特許に詳しく記載されている。

【0119】本発明の感光材料を処理する方法としては、ハロゲン化銀乳剤を含有した感光材料の現像処理に関し、いかなる処理方法においても有効であるが、特に高塩化銀乳剤を含有するカラー印画紙を低補充化した迅速型処理において処理する場合に有効である。本発明における処理の低補充化とは感光材料の種類によっても異*

一般式 (F)



【0123】一般式 (F) 中、 L^1 、 L^2 、 L^3 および L^4 は $-OR^1$ 、 $-NR^2R^3$ 、または $-NR^2R^3R^4X$ を表し、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は直鎖または分岐のアルキル基、または $-SO_3M$ 、 $-OSO_3M$ 、 $-CO_2M$ 、 $-NRR'$ Xから選択される置換基 (以下、置換基Aと称す) を有する直鎖または分岐のアルキル基を表す。 R^2 は水素原子であってもよい。ここで、Xはハロゲン原子を表し、Rおよび R' は各々独立にアルキル基を表し、Mは水素原子、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アン

70

*なるが、例えば一般のカラー印画紙の現像処理の場合、全工程の総補充量が 200 ml/m^2 以下が好ましく、さらには全工程の総補充量が 200 ml/m^2 以下でかつ漂白定着並びに水洗および/または安定化工程の合計の補充量が 150 ml/m^2 以下であることが好ましい。また、例えば一般のカラーネガの現像処理においては、全工程の総補充量が 500 ml/m^2 以下であることが好ましい。

【0120】本発明は、特に水洗時間および/または安定化時間が短いほど特に有効である。本発明においては水洗時間および安定化時間の合計は90秒以内が好ましく、より好ましくは45秒以内、更に好ましくは30秒以内が好ましい。また、迅速処理の観点から、本発明の発色現像から水洗および/または安定化時間までの合計が120秒以内であることが好ましく、90秒以内、更に好ましくは75秒以内である。

【0121】本発明の感光材料をカラー印画紙として用いる場合には、発色現像処理する工程は好ましくは、発色現像、漂白定着、並びに水洗および/または安定化の工程を含む。この場合、下記一般式 (F) で表される蛍光増白剤を発色現像、漂白定着、並びに水洗および/または安定化の各工程のいずれかの処理液が含有していることが好ましく、複数の工程の処理液が実質的に含有していることが好ましい。特に、発色現像工程の処理液 (発色現像液) が一般式 (F) で表される蛍光増白剤を含有していることが好ましい。

【0122】

【化29】

モニウム塩またはピリジニウム塩を表す。

【0124】一般式 (F) において好ましい化合物としては、 $L^1 \sim L^4$ の4つの置換基Lが合計4つ以上の置換基Aで表わされる強親水性の置換基を有するものであり、具体的な構造としては表3に示した置換基を有するジアミノスチルベン化合物が挙げられる。

【0125】

【表3】

(37)

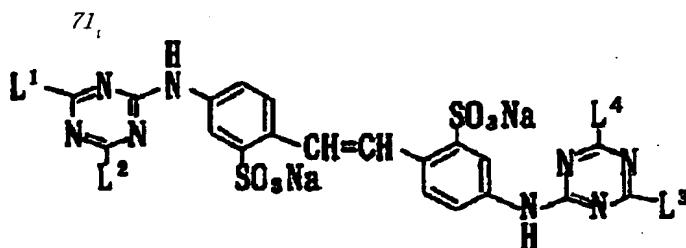


表 3

化合物No.	$L^1 = L^3$	$L^2 = L^4$
SR-1	$-\text{OC}_2\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$	$-\text{OC}_2\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$
SR-2	$-\text{OC}_2\text{H}_4\text{OSO}_3\text{Na}$	$-\text{OC}_2\text{H}_4\text{OSO}_3\text{Na}$
SR-3	$-\text{N} \begin{array}{c} \diagup \text{C}_2\text{H}_4\text{OSO}_3\text{Na} \\ \diagdown \text{C}_2\text{H}_4\text{OSO}_3\text{Na} \end{array}$	$-\text{N} \begin{array}{c} \diagup \text{C}_2\text{H}_4\text{OSO}_3\text{Na} \\ \diagdown \text{C}_2\text{H}_4\text{OSO}_3\text{Na} \end{array}$
SR-4	$-\text{OC}_2\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$	$-\text{OC}_2\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$
SR-5	$-\text{NHC}_2\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$	$-\text{NHC}_2\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$
SR-6	$-\text{NHC}_2\text{H}_4\text{SO}_3^-(\text{NH}_4)^+$	$-\text{NHC}_2\text{H}_4\text{SO}_3^-(\text{NH}_4)^+$
SR-7	$-\text{NHC}_2\text{H}_4\text{COOH}$	$-\text{NHC}_2\text{H}_4\text{COOH}$
SR-8	"	$-\text{NHC}_2\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$
SR-9	$-\text{NHC}_2\text{H}_4\text{COONa}$	$-\text{NHC}_2\text{H}_4\text{COONa}$
SR-10	"	$-\text{NHC}_2\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$
SR-11	$-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-$	$-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-$
SR-12	$-\text{NHC}_2\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$	$-\text{NHC}_2\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$
SR-13	$-\text{N} \begin{array}{c} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{C}_2\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na} \end{array}$	$-\text{N} \begin{array}{c} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{C}_2\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na} \end{array}$

表4(表3の続き)

化合物No.	$L^1 = L^3$	$L^2 = L^4$
SR-14	$-N \begin{cases} C_2H_5 \\ C_2H_4SO_3Na \end{cases}$	$-N \begin{cases} C_2H_5 \\ C_2H_4SO_3Na \end{cases}$
SR-15	$-N \begin{cases} C_2H_4SO_3Na \\ C_2H_4SO_3Na \end{cases}$	$-N \begin{cases} C_2H_4SO_3Na \\ C_2H_4SO_3Na \end{cases}$
SR-16	$-N \begin{cases} C_2H_4SO_3Na \\ C_2H_4SO_3Na \end{cases}$	$-OCH_3$
SR-17	"	$-OC_2H_5$
SR-18	"	$-OC_2H_4OH$
SR-19	"	$-N \begin{cases} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{cases}$
SR-20	"	$-NHC_2H_4OH$
SR-21	"	$-OC_2H_4NH_2$
SR-22	"	$-NHCOONH_2$
SR-23	$-NHC_2H_4SO_3Na$	$-OC_2H_4SO_3Na$
SR-24	"	$-N \begin{cases} CH_3 \\ C_2H_4SO_3Na \end{cases}$
SR-25	"	$-N \begin{cases} C_2H_4OSO_3Na \\ C_2H_4OSO_3Na \end{cases}$
SR-26	"	$-NHC_2H_4COONa$

【0127】本発明の感光材料の処理時における蛍光増白剤の処理液中の好ましい濃度は、ランニング液中においては0.25～20g/リットル、さらに好ましくは0.5～10g/リットルであり、補充液中の濃度においてはランニング液の設定濃度を一定に保つために必要な濃度、具体的には0.25～30g/リットルであることが好ましい。

【0128】上記一般式(F)で表される蛍光増白剤は、従来の公知の方法によって合成することができる。本発明において有効な蛍光増白剤として、上記一般式(F)で表される化合物と、他の蛍光増白剤の複数種類とを併用することも好ましく行うことができる。併用する蛍光増白剤としては、市販の化合物を用いてもよい。市販の化合物としては例えば染色ノート第19版

(色染社) P. 165～P. 168に記載されており、ここに記載されている製品の中でもWhitex RP (住友化学(株)製)、またはWhitex BRF liq. (住友化学(株)製)が好ましい。

【0129】露光済みの感光材料は慣用のカラー現像処理が施され得るが、本発明のカラー感光材料の場合には迅速処理の目的からカラー現像の後、漂白定着処理するのが好ましい。特に前記高塩化銀乳剤が用いられる場合には、漂白定着液のpHは脱銀促進等の目的から約6.5以下が好ましく、更に約6以下が好ましい。

【0130】本発明の感光材料を露光後、現像する方式としては、従来のアルカリ剤と現像主薬を含む現像液で現像する方法、現像主薬を感光材料に内蔵し現像主薬を含まないアルカリ液などのアクチベーター液で現像する

40

50

(39)

75

方法などの湿式方式のほか、処理液を用いない熱現像方式などを用いることができる。特に、アクチベーター方法は、現像主薬を処理液に含まないため、処理液の管理や取扱いが容易であり、また廃液処理時の負荷が少なく環境保全上の点からも好ましい方法である。アクチベーター方法において、感光材料中に内蔵される現像主薬またはその前駆体としては、例えば、特開平8-234388号、同9-152686号、同9-152693号、同9-211814号、同9-160193号に記載されたヒドラジン型化合物が好ましい。

【0131】また、感光材料の塗布銀量を低減し、過酸化水素を用いた画像増幅処理（補力処理）する現像方法も好ましく用いられる。特に、この方法をアクチベーター方法に用いることは好ましい。具体的には、特開平8-297354号、特開平9-152695号に記載された過酸化水素を含むアクチベーター液を用いた画像形成方法が好ましく用いられる。アクチベーター方法において、アクチベーター液で処理後、通常脱銀処理されるが、低銀量の感光材料を用いた画像増幅処理方法では、脱銀処理を省略し、水洗または安定化処理といった簡易な方法を行うことができる。また、感光材料から画像情報をスキャナー等で読み取る方式では、撮影用感光材料などの様に高銀量の感光材料を用いた場合でも、脱銀処理を不要とする処理形態を採用することができる。

【0132】本発明で用いられるアクチベーター液、脱銀液（漂白／定着液）、水洗および安定化液の処理素材や処理方法は公知のものを用いることができる。好ましくは、リサーチ・ディスクロージャーItem 36544（1994年9月）第536頁～第541頁、特開平8-234388号に記載されたものを用いることができる。

【0133】本発明に用いられる防菌・防霉剤としては特開昭63-271247号に記載のものが有用である。感光材料を構成する写真層に用いられる親水性コロイドとしては、ゼラチンが好ましく、特に鉄、銅、亜鉛、マンガン等の不純物として含有される重金属は、好ましくは5ppm以下、更に好ましくは3ppm以下である。

【0134】

【実施例】以下、本発明を実施例によって具体的に説明するが、これによって、本発明が限定されるものではない。

実施例1

本発明の乳剤および比較用乳剤を以下のように調製した。

乳剤A-01の調製

（工程1）ホスト乳剤Aの調製

石灰処理ゼラチン32gを蒸留水800mlに添加し、40℃にて溶解後、塩化ナトリウム3.3gとN,N'-ジメチルイミダゾリジン-2-チオン0.02gを添加し、温度を55℃に上昇させた。硝酸銀10gを蒸留

76

水30mlに溶解した液と塩化ナトリウム3.5gを蒸留水30mlに溶解した液を、55℃の条件下で7分間かけて前記の液に添加混合した。続いて硝酸銀206gを蒸留水600mlに溶解した液と塩化ナトリウム73gを蒸留水600mlに溶解した液を、55℃の条件下で45分間かけて添加混合した。次に硝酸銀24gを蒸留水100mlに溶解した液と塩化ナトリウム8.5gを蒸留水100mlに溶解した液を、さらに8分間かけて添加混合した。40℃に降温後、沈降法により脱塩および水洗を施し、石灰処理ゼラチン120gを加え再分散しpH5.2、pCl2.0に調製し、得られた乳剤を乳剤Aとした。乳剤Aは平均粒子径0.65μm、粒子サイズ分布は0.09の単分散立方体粒子からなっていた。なおA系列の乳剤の主平面は100平面である。

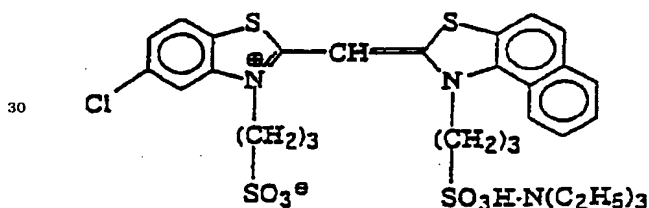
【0135】（工程2）一般式（I）～（III）で表される化合物の添加前の臭化銀富有相の形成および化学増感

乳剤Aに対してチオスルホン酸ナトリウムおよびスルフィン酸ナトリウムをハロゲン化銀1モルあたり各々 1×10^{-6} モル加えた後、下記増感色素Aをハロゲン化銀1モルあたり、 4.2×10^{-4} モル添加した。

【0136】

【化30】

増感色素A



【0137】次いで予め調製した塩臭化銀微粒子乳剤（平均球相当径0.03μm、臭化銀含率60モル%のハロゲン化銀微粒子からなり、出来上りのハロゲン化銀1モルあたり、 1.4×10^{-7} モルのヘキサクロロイリジウム（IV）酸カリウムを含む）をハロゲン化銀1モルあたり 3.0×10^{-3} モル加え、60℃に升温することにより粒子表面に臭化銀富有相（A）を形成した。塩化金酸塩化金酸カリウムおよびトリエチルチオ尿素を添加して最適に金硫黄増感を施した後、1-フェニル-5-メルカプトテトラゾールおよび1-（5-メチルウレイドフェニル）-5-メルカプトテトラゾールをハロゲン化銀1モルあたり、それぞれ 1.7×10^{-4} モル加えた。このようにして得られた塩臭化銀乳剤を乳剤A-01とした。乳剤A-01のX線回折は、臭化銀含有率で10モル%から40モル%相当の部分に弱い回折を示した。

【0138】乳剤A-02～A-05の調製

(40)

77

乳剤A-01の調製方法において、増感色素Aの代わりに表5に示す増感色素を用いたことのみ異なる乳剤を調製し、得られた乳剤をA-02～A-05とした。

【0139】乳剤A-06～A-09の調製

乳剤A-01の調製方法に対して、(工程2)における塩臭化銀微粒子中に含まれるヘキサクロロイリジウム

(IV) 酸カリウムの量を表5に示す量に変更したことのみ異なる乳剤を調製し、得られた乳剤を各々A-06～A-07とした。乳剤A-03の調製方法に対して、

(工程2)における塩臭化銀微粒子中に含まれるヘキサクロロイリジウム (IV) 酸カリウムの量を表5に示す量に変更したことのみ異なる乳剤を調製し、得られた乳剤を各々A-08～A-09とした。

【0140】乳剤A-11の調製

乳剤A-01の調製方法において、(工程2)の1-フェニル-5-メルカプトテトラゾールおよび1-(5-メチルウレイドフェニル)-5-メルカプトテトラゾールの添加後に、更に、あらかじめ調製した塩臭化銀微粒子乳剤(平均球相当径0.03 μ m、臭化銀含率60モル%のハロゲン化銀微粒子からなる)を出来上りのハロゲン化銀1モルあたり0.5モル%添加混合することによって一般式(I)～(III)で表される化合物の添加後に臭化銀富有相(B)を形成したことのみ異なる乳剤を調製し、得られた乳剤を乳剤A-11とした。

【0141】乳剤A-12、A-13の調製

乳剤A-03の調製方法において、1-フェニル-5-メルカプトテトラゾールおよび1-(5-メチルウレイドフェニル)-5-メルカプトテトラゾールの添加後に、更に、あらかじめ調製した塩臭化銀微粒子乳剤(平均球相当径0.03 μ m、臭化銀含率60モル%のハロゲン化銀微粒子からなる)を出来上りのハロゲン化銀1モルあたり0.5モル%添加混合することによって一般式(I)～(III)で表される化合物の添加後に臭化銀富有相(B)を形成したことのみ異なる乳剤を調製し、得られた乳剤を乳剤A-12とした。乳剤A-12の調製方法において、増感色素を表5に示す化合物に変更したことのみ異なる乳剤を調製し、得られた乳剤を乳剤A-13とした。

【0142】乳剤A-21～A-25の調製

乳剤A-01を40℃に冷却し、更に1%KBr水溶液を出来上りのハロゲン化銀1モルあたり0.5モル%添加混合することによって一般式(I)～(III)で表される化合物の添加後に臭化銀富有相(B)を形成した乳剤を調製し、得られた乳剤を乳剤A-21とした。乳剤A-21の調製方法において、増感色素およびイリジウム含有量を表5に示すように変更したことのみ異なる乳剤を調製し、得られた乳剤を乳剤A-22～A-25とした。

【0143】乳剤A-31～A-34の調製

乳剤A-01を40℃に冷却し、更に1%KI水溶液を

78

出来上りのハロゲン化銀1モルあたり0.1モル%添加混合することによって一般式(I)～(III)で表される化合物の添加後に沃化銀富有相(B)を形成したことのみ異なる乳剤を調製し、得られた乳剤を乳剤A-31とした。乳剤A-31の調製方法において、増感色素を表5に示す化合物に変更したことのみ異なる乳剤を調製し、得られた乳剤を乳剤A-31～A-33とした。乳剤A-32の調製方法において、(工程2)における塩臭化銀微粒子の添加を行わず、代わりに出来上りのハロゲン化銀1モルあたり 1×10^{-7} モル%の量となるヘキサクロロイリジウム (IV) 酸カリウム溶液を添加し、更に出来上りのハロゲン化銀1モルあたり 3.0×10^{-3} モルとなる量のKBr水溶液を添加したことによって一般式(I)～(III)で表される化合物添加前に臭化銀富有相(A)を形成したことのみ異なる乳剤を調製し、得られた乳剤を乳剤A-34とした。

【0144】乳剤A-41～A-42の調製

乳剤A-22の調製方法において、(工程2)における、1-フェニル-5-メルカプトテトラゾールおよび1-(5-メチルウレイドフェニル)-5-メルカプトテトラゾールの添加時期を、1%KBr水溶液の添加後に変更したことのみ異なる乳剤を調製し、得られた乳剤を乳剤A-41とした。乳剤A-22の調製方法において、(工程2)における、塩臭化銀微粒子の添加時期を、1-フェニル-5-メルカプトテトラゾールおよび1-(5-メチルウレイドフェニル)-5-メルカプトテトラゾールの添加後に変更したことおよび最適に金硫黄増感を施したことのみ異なる得られた乳剤を乳剤A-42とした。

【0145】乳剤B-01の調製

(工程1) ホスト乳剤Bの調製

反応容器にゼラチン水溶液1200ml(メチオン含有率が約40 μ モル/gの脱イオンアルカリ処理ゼラチン20g、NaCl0.8gを含みpH6.0)を入れ、温度を60℃に保ちながらAg-1液(100ml中に硝酸銀20g、該ゼラチン0.8g、HNO₃1N液0.2mlを含む)とX-1液(100ml中に塩化ナトリウム6.9g、該ゼラチン0.8g、NaOH1N液0.3mlを含む)を50ml/分で15秒間だけ同時混合添加した。2分間攪拌した後、Ag-2液(100ml中に硝酸銀4g、該ゼラチン0.8g、HNO₃1N液0.2mlを含む)とX-2液(100ml中に臭化カリウム2.8g、該ゼラチン0.8g、NaOH1N液0.3mlを含む)を70ml/分で15秒間、同時混合添加した。2分間攪拌した後、Ag-1液とX-1液を25ml/分で2分間、同時混合添加した。NaCl-液(100ml中に塩化ナトリウム10gを含む)を15ml加え、温度を55℃に上げ5分間熟成した後、Ag-3液(100ml中に硝酸銀20gを含む)とX-3液(100ml中に塩化ナトリウ

(41)

79

ム7gを含む)を400mlずつ、30分間かけて同時混合添加した。次いで沈降剤を添加し、温度を30℃に下げ、沈降水洗し、ゼラチン水溶液を加え、38℃でpH5.2、pCl2.0に調製した。得られた乳剤を乳剤Bとした。乳剤Bは、投影面積の90%が(100)主平面からなる平板状粒子によって占められており、平均粒子サイズは球相当直径0.63 μ m、粒子サイズの変動係数は0.20であった。

【0146】(工程2)一般式(I)～(III)で表される化合物の添加前の臭化銀富有相の形成および化学増感

乳剤Bに対してチオスルホン酸ナトリウムおよびスルフィン酸ナトリウムを各々ハロゲン化銀1モルあたり

1.8 $\times 10^{-6}$ モル加えた後、増感色素Aをハロゲン化銀1モルあたり、7.9 $\times 10^{-4}$ モル添加した。次いで予め調製した塩臭化銀微粒子乳剤(平均球相当径0.03 μ m、臭化銀含率60モル%のハロゲン化銀微粒子からなり、出来上がりのハロゲン化銀1モルあたり、1.6 $\times 10^{-7}$ モルのヘキサクロイリジウム(IV)酸カリウムを含む)をハロゲン化銀1モルあたり3.6 $\times 10^{-3}$ モル加え、60℃に昇温することにより粒子表面に臭化銀富有相(A)を形成した。塩化金酸塩化金酸カリウムおよびトリエチルチオ尿素を添加して最適に金硫黄増感を施した後、1-フェニル-5-メルカプトテトラゾールおよび1-(5-メチルウレイドフェニル)-5-メルカプトテトラゾールをハロゲン化銀1モルあたり、それぞれ3.2 $\times 10^{-4}$ モル加えた。このようにして得られた純塩化銀乳剤を乳剤B-01とした。乳剤B-0

80

1のX線回折は、臭化銀含有率で10モル%から40モル%相当の部分に弱い回折を示した。

【0147】乳剤B-02～B-06の調製

乳剤B-01の調製方法において、表5に示すように、増感色素およびイリジウムの含有量を変更したことのみ異なる乳剤を調製し、得られた乳剤をB-02～B-06とした。

【0148】乳剤B-21～B-24

乳剤B-01を40℃に冷却し、更に1%KBr水溶液を出来上がりのハロゲン化銀1モルあたり0.5モル%添加混合することによって一般式(I)～(III)で表される化合物の添加後に臭化銀富有相(B)を形成した乳剤を調製し、得られた乳剤を乳剤B-21とした。乳剤B-21の調製方法において、増感色素Aの代わりに表5に示す増感色素を用いたことのみ異なる乳剤を調製し、得られた乳剤をB-22～B-24とした。

【0149】乳剤B-31～B-35の調製

乳剤B-01を40℃に冷却し、更に1%KI水溶液を出来上がりのハロゲン化銀1モルあたり0.1モル%添加混合することによって一般式(I)～(III)で表される化合物の添加後に沃化銀富有相を形成したことのみ異なる乳剤を調製し、得られた乳剤を乳剤B-31とした。乳剤B-31の調製方法において、増感色素Aの代わりに表5に示す増感色素を用いたことのみ異なる乳剤を調製し、得られた乳剤をB-32～B-35とした。

【0150】

【表5】

表5

乳剤	分光増感 色素種	富相A		イソウム 含有量 (mol/molAg)	富相B	
		type	量(mol/molAg)		type	量(mol/molAg)
A-01	A	a	3.0×10^{-3}	1.0×10^{-7}	—	—
A-02	B	a	3.0×10^{-3}	1.0×10^{-7}	—	—
A-03	IV-(1)	a	3.0×10^{-3}	1.0×10^{-7}	—	—
A-04	IV-(2)	a	3.0×10^{-3}	1.0×10^{-7}	—	—
A-05	IV-(3)	a	3.0×10^{-3}	1.0×10^{-7}	—	—
A-06	A	a	3.0×10^{-3}	0.5×10^{-7}	—	—
A-07	A	a	3.0×10^{-3}	—	—	—
A-08	IV-(1)	a	3.0×10^{-3}	0.5×10^{-7}	—	—
A-09	IV-(1)	a	3.0×10^{-3}	—	—	—
A-11	A	a	3.0×10^{-3}	1.0×10^{-7}	①	5.0×10^{-3}
A-12	IV-(1)	a	3.0×10^{-3}	1.0×10^{-7}	①	5.0×10^{-3}
A-13	IV-(2)	a	3.0×10^{-3}	1.0×10^{-7}	①	5.0×10^{-3}
A-21	A	a	3.0×10^{-3}	1.0×10^{-7}	②	5.0×10^{-3}
A-22	IV-(1)	a	3.0×10^{-3}	1.0×10^{-7}	②	5.0×10^{-3}
A-23	IV-(1)	a	3.0×10^{-3}	—	②	5.0×10^{-3}
A-24	IV-(2)	a	3.0×10^{-3}	1.0×10^{-7}	②	5.0×10^{-3}
A-25	IV-(2)	a	3.0×10^{-3}	—	②	5.0×10^{-3}
A-31	A	a	3.0×10^{-3}	1.0×10^{-7}	③	1.0×10^{-3}
A-32	IV-(1)	a	3.0×10^{-3}	1.0×10^{-7}	③	1.0×10^{-3}
A-33	IV-(2)	a	3.0×10^{-3}	1.0×10^{-7}	③	1.0×10^{-3}
A-34	IV-(1)	a	3.0×10^{-3}	1.0×10^{-7}	③	1.0×10^{-3}
A-41	IV-(1)	b	8.0×10^{-3}	1.0×10^{-7}	—	—
A-42	IV-(1)	—	—	1.0×10^{-7}	④	8.0×10^{-3}
B-01	A	a	3.8×10^{-3}	1.8×10^{-7}	—	—
B-02	B	a	3.8×10^{-3}	1.8×10^{-7}	—	—
B-03	IV-(1)	a	3.8×10^{-3}	1.8×10^{-7}	—	—
B-04	IV-(2)	a	3.8×10^{-3}	1.8×10^{-7}	—	—
B-05	IV-(3)	a	3.8×10^{-3}	1.8×10^{-7}	—	—
B-06	A	a	3.8×10^{-3}	—	—	—
B-21	A	a	3.8×10^{-3}	1.8×10^{-7}	②	5.0×10^{-3}
B-22	IV-(1)	a	3.8×10^{-3}	1.8×10^{-7}	②	5.0×10^{-3}
B-23	IV-(2)	a	3.8×10^{-3}	1.8×10^{-7}	②	5.0×10^{-3}
B-24	IV-(3)	a	3.8×10^{-3}	1.8×10^{-7}	②	5.0×10^{-3}
B-31	A	a	3.8×10^{-3}	1.8×10^{-7}	③	1.0×10^{-3}
B-32	B	a	3.8×10^{-3}	1.8×10^{-7}	③	1.0×10^{-3}
B-33	IV-(1)	a	3.8×10^{-3}	1.8×10^{-7}	③	1.0×10^{-3}
B-34	IV-(2)	a	3.8×10^{-3}	1.8×10^{-7}	③	1.0×10^{-3}
B-35	IV-(3)	a	3.8×10^{-3}	1.8×10^{-7}	③	1.0×10^{-3}

富相A : 一般式(Ⅰ)～(Ⅲ)で表される化合物添加前の富相

a: 塩臭化銀微粒子により形成した臭化銀富相

b: KBr水溶液の添加により形成した臭化銀富相

c: 塩臭化銀微粒子およびKBr水溶液により形成した臭化銀富相

富相B : 一般式(Ⅰ)～(Ⅲ)で表される化合物添加後の富相

①: 塩臭化銀微粒子により形成した臭化銀富相

②: KBr水溶液の添加により形成した臭化銀富相

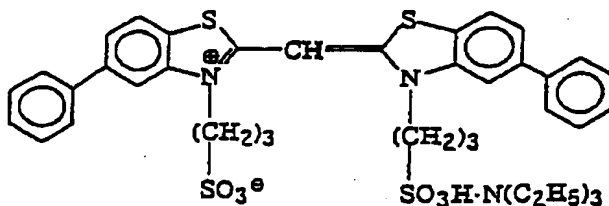
③: KI水溶液の添加により形成した臭化銀富相

④: 塩臭化銀微粒子およびKBr水溶液の添加により形成した臭化銀富相

【0151】

【化31】

増感色素B



【0152】紙の両面をポリエチレン樹脂で被覆してなる支持体の表面に、コロナ放電処理を施した後、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを含むゼラチン下塗層を設け、さらに第一層～第七層の写真構成層を順次塗設して、以下に示す層構成のハロゲン化銀カラー写真感光

材料の試料(101)を作製した。各写真構成層用の塗布液は、以下のようにして調製した。

【0153】第一層塗布液調製

イエローカプラー (Ex Y) 57 g、色像安定剤 (Cpd-1) 7 g、色像安定剤 (Cpd-2) 4 g、色像安定剤 (Cpd-3) 7 g、色像安定剤 (Cpd-8) 2 g を溶媒 (Sol v-1) 21 g 及び酢酸エチル 80 ml に溶解し、この液を 4 g のドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを含む 23.5 質量%ゼラチン水溶液 220 g 中に高速攪拌乳化機 (ディソルバー) で乳化分散し、水を加えて 900 g の乳化分散物 A を調製した。一方、前記乳化分散物 A と乳剤 A-01 とを 40℃ にて混合溶解し、後記組成となるように第一層塗布液を調製した。乳剤塗布量は、銀量換算塗布量を示す。

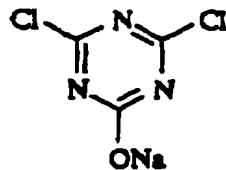
【0154】第二層～第七層用の塗布液も第一層塗布液と同様の方法で調製した。各層のゼラチン硬化剤として

(43)

83

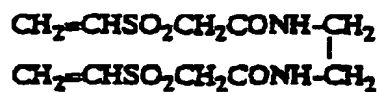
は、1-オキシ-3, 5-ジクロロ-s-トリアジンナトリウム塩 (H-1)、(H-2)、(H-3) を用いた。また、各層にAb-1、Ab-2、Ab-3、及びAb-4をそれぞれ全量が15.0mg/m²、60. *

(H-1) 硬膜剤

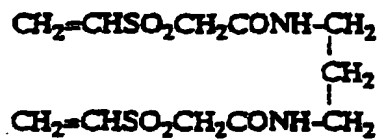


(ゼラチン当り 1.4 質量%使用)

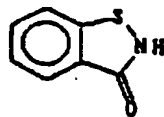
(H-2) 硬膜剤



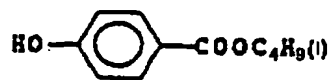
(H-3) 硬膜剤



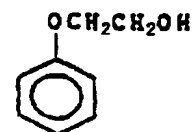
(Ab-1) 防腐剤



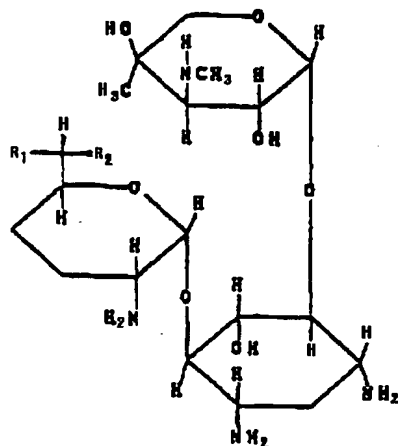
(Ab-2) 防腐剤



(Ab-3) 防腐剤



(Ab-4) 防腐剤



	R ₁	R ₂
a	—CH ₃	—NHCH ₃
b	—CH ₃	—NR ₂
c	—H	—NR ₂
d	—H	—NHCH ₃

a, b, c, d の 1:1:1:1 混合物 (モル比)

【0156】緑及び赤感性乳剤層の塩臭化銀乳剤には、50 以下の分光増感色素をそれぞれ用いた。

(44)

85

86

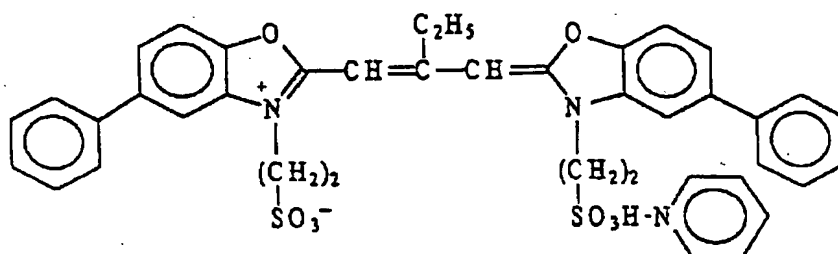
緑感性乳剤層

【0157】

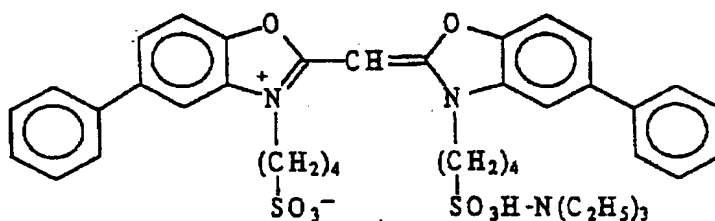
(増感色素D)

* 【化33】

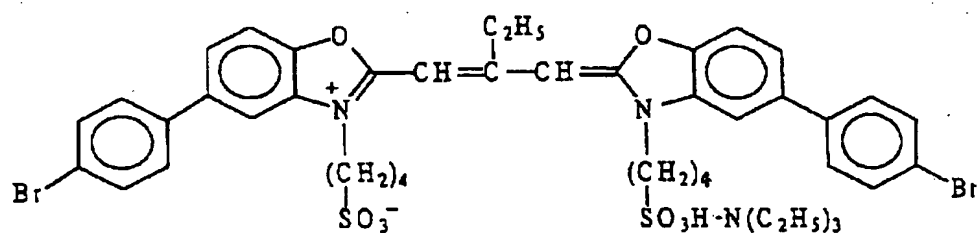
*



(増感色素E)



(増感色素F)



【0158】 (増感色素Dをハロゲン化銀1モル当り、大サイズ乳剤に対しては 3.0×10^{-4} モル、小サイズ乳剤に対しては 3.6×10^{-4} モル、また、増感色素Eをハロゲン化銀1モル当り、大サイズ乳剤に対しては 4.0×10^{-5} モル、小サイズ乳剤に対しては 7.0×10^{-5} モル、また、増感色素Fをハロゲン化銀1モル当

り、大サイズ乳剤に対しては 2.0×10^{-4} モル、小サイズ乳剤に対しては 2.8×10^{-4} モル添加した。)

40 赤感性乳剤層

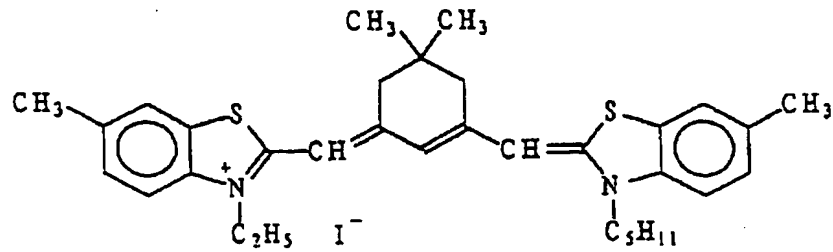
【0159】

【化34】

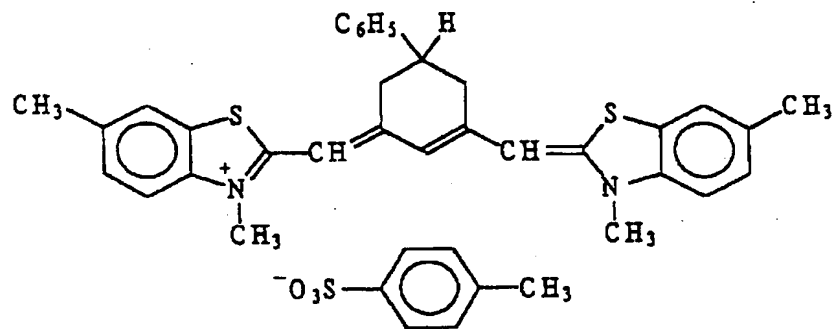
(45)

87
(増感色素G)

88



(増感色素H)



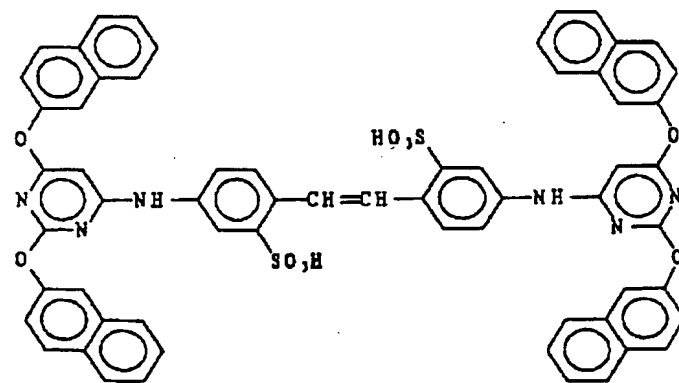
【0160】(増感色素GおよびHをそれぞれ、ハロゲン化銀1モル当り、大サイズ乳剤に対しては 8.0×10^{-5} モル、小サイズ乳剤に対しては 10.7×10^{-5} モル添加した。)

*さらに、以下の化合物Iを赤感性乳剤層にハロゲン化銀1モル当たり 3.0×10^{-3} モル添加した。)

【0161】

【化35】

(化合物I)



【0162】また、緑感性乳剤層および赤感性乳剤層に対し、1-(3-メチルウレイドフェニル)-5-メルカプトテトラゾールを、それぞれハロゲン化銀1モル当り 1.0×10^{-4} モルおよび 5.9×10^{-5} モル添加した。さらに、第二層、第四層、第六層および第七層にも、それぞれ 0.1 mg/m^2 、 0.1 mg/m^2 、 0.1 mg/m^2 、 0.1 mg/m^2 となるように添加した。また、青感性乳剤層および緑感性乳剤層に対し、4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザイ

ンデンを、それぞれハロゲン化銀1モル当たり、 5×10^{-5} モル、 5×10^{-5} モル添加した。また、赤感性乳剤層にメタクリル酸とアクリル酸ブチルの共重合体ラテックス(質量比1:1、平均分子量200000~400000)を 0.05 g/m^2 を添加した。また第二層、第四層および第六層にカテコール-3,5-ジスルホン酸二ナトリウムをそれぞれ 6 mg/m^2 、 6 mg/m^2 、 18 mg/m^2 となるように添加した。また、イラジエーション防止のために、以下の染料(カッコ内は塗布量

(46)

89

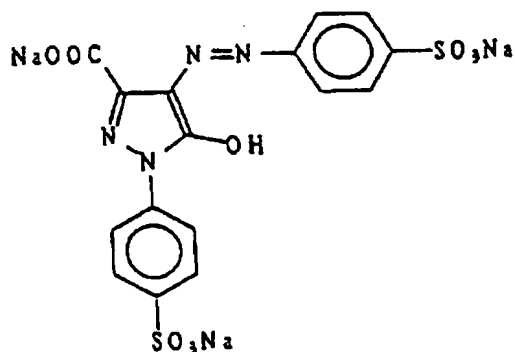
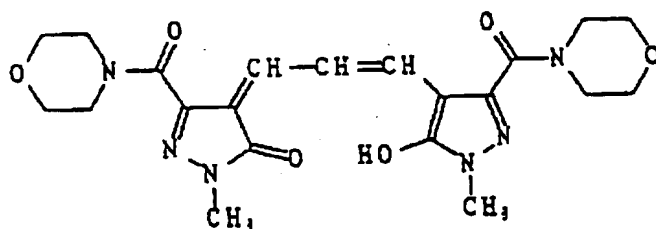
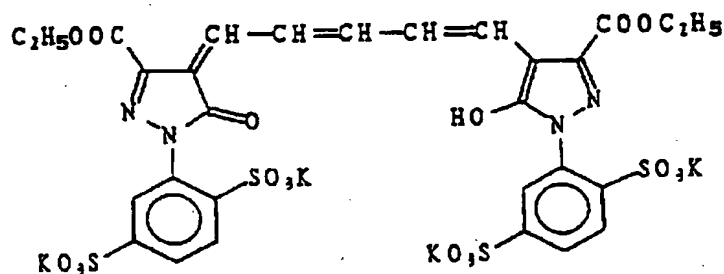
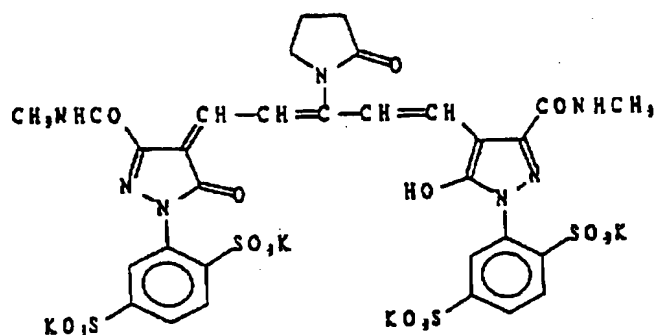
90

を表す)を添加した。

【0163】

*【化36】

*

(2 mg/m²)(2 mg/m²)(3 mg/m²)(7 mg/m²)

【0164】(層構成)以下に、各層の構成を示す。数字は塗布量 (g/m²) を表す。ハロゲン化銀乳剤は、銀換算塗布量を表す。

支持体

ポリエチレン樹脂ラミネート紙

第一層 (青感性乳剤層)

乳剤A-01

※ [第一層側のポリエチレン樹脂に白色顔料 (TiO₂; 含有率16質量%、ZnO; 含有率4質量%) と蛍光増白剤 (4, 4'-ビス (5-メチルベンゾオキサゾリル) スチルベン。含有率0.03質量%)、青味染料 (群青) を含む]

(47)

91	92
ゼラチン	1. 25
イエローカプラー (E x Y)	0. 57
色像安定剤 (C p d-1)	0. 07
色像安定剤 (C p d-2)	0. 04
色像安定剤 (C p d-3)	0. 07
色像安定剤 (C p d-8)	0. 02
溶媒 (S o l v-1)	0. 21

【0165】

第二層 (混色防止層)

ゼラチン	0. 99
混色防止剤 (C p d-4)	0. 09
色像安定剤 (C p d-5)	0. 018
色像安定剤 (C p d-6)	0. 13
色像安定剤 (C p d-7)	0. 01
溶媒 (S o l v-1)	0. 06
溶媒 (S o l v-2)	0. 22

【0166】

第三層 (緑感性乳剤層)

塩臭化銀乳剤B (立方体、平均粒子サイズ0. 45 μ mの大サイズ乳剤Bと0. 35 μ mの大サイズ乳剤Bとの1:3混合物 (銀モル比)。粒子サイズ分布の変動係数はそれぞれ0. 10と0. 08。各サイズ乳剤とも臭化銀0. 4モル%を、塩化銀を基体とする粒子表面の一部に局在含有させた)

	0. 14
ゼラチン	1. 36
マゼンタカプラー (E x M)	0. 15
紫外線吸収剤 (U V-A)	0. 14
色像安定剤 (C p d-2)	0. 02
色像安定剤 (C p d-4)	0. 002
色像安定剤 (C p d-6)	0. 09
色像安定剤 (C p d-8)	0. 02
色像安定剤 (C p d-9)	0. 03
色像安定剤 (C p d-10)	0. 01
色像安定剤 (C p d-11)	0. 0001
溶媒 (S o l v-3)	0. 11
溶媒 (S o l v-4)	0. 22
溶媒 (S o l v-5)	0. 20

【0167】

第四層 (混色防止層)

ゼラチン	0. 71
混色防止層 (C p d-4)	0. 06
色像安定剤 (C p d-5)	0. 013
色像安定剤 (C p d-6)	0. 10
色像安定剤 (C p d-7)	0. 007
溶媒 (S o l v-1)	0. 04
溶媒 (S o l v-2)	0. 16

【0168】

第五層 (赤感性乳剤層)

塩臭化銀乳剤C (立方体、平均粒子サイズ0. 40 μ mの大サイズ乳剤Cと0. 30 μ mの大サイズ乳剤Cとの5:5混合物 (銀モル比)。粒子サイズ分布の変動係数はそれぞれ0. 09と0. 11。各サイズ乳剤とも臭化銀0. 8モル%

(48)

93
を、塩化銀を基体とする粒子表面の一部に局在含有させた)

ゼラチン
シアンカプラー (E x C-2)
シアンカプラー (E x C-3)
色像安定剤 (C p d-1)
色像安定剤 (C p d-6)
色像安定剤 (C p d-7)
色像安定剤 (C p d-9)
色像安定剤 (C p d-10)
色像安定剤 (C p d-14)
色像安定剤 (C p d-15)
色像安定剤 (C p d-16)
色像安定剤 (C p d-17)
色像安定剤 (C p d-18)
溶媒 (S o l v-5)
溶媒 (S o l v-8)

94
0. 1 2
1. 1 1
0. 1 3
0. 0 3
0. 0 5
0. 0 6
0. 0 2
0. 0 4
0. 0 1
0. 0 1
0. 1 2
0. 0 3
0. 0 9
0. 0 7
0. 1 5
0. 0 5

【0169】

第六層 (紫外線吸収層)

ゼラチン
紫外線吸収剤 (U V-B)
化合物 (S 1-4)
溶媒 (S o l v-7)

0. 4 6
0. 4 5
0. 0 0 1 5
0. 2 5

第七層 (保護層)

ゼラチン
ポリビニルアルコールのアクリル変性共重合体
(変性度17%)
流動パラフィン
界面活性剤 (C p d-13)

1. 0 0
0. 0 4
0. 0 2
0. 0 1

【0170】

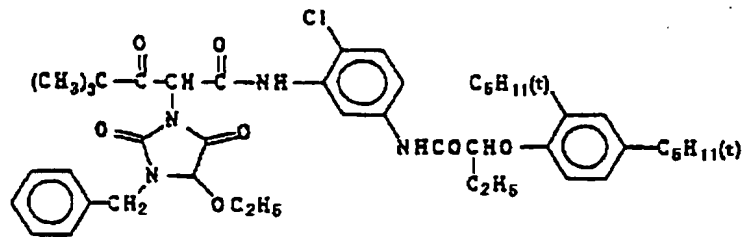
30 【化37】

(49)

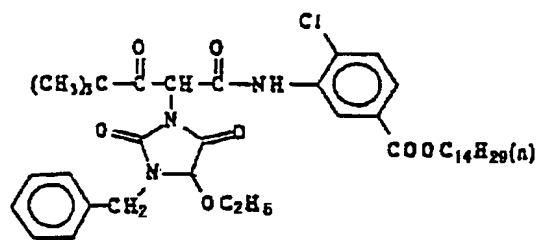
95

96

(E x Y) イエローカブラー



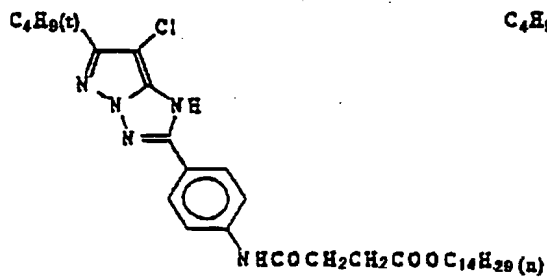
と



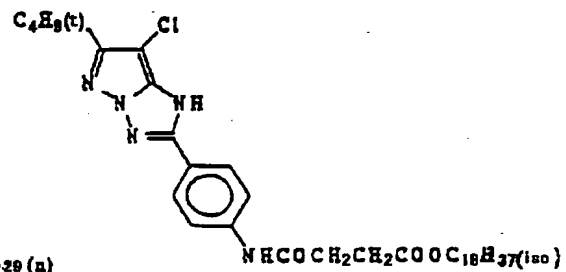
の 70:30 混合物

(モル比)

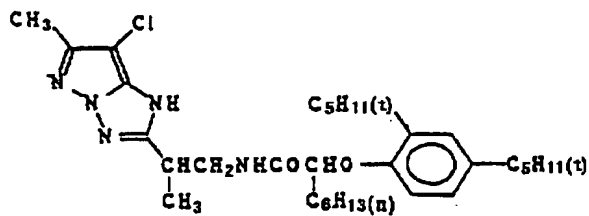
(E x M) マゼンタカブラー



と



と



の 40:40:20 混合物

(モル比)

【0171】

【化38】

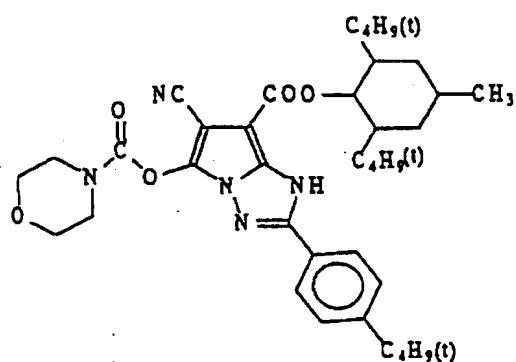
(50)

97

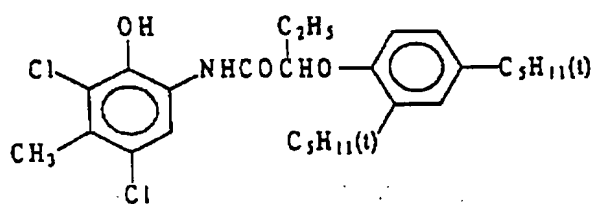
(ExC-2) シアンカブラー

【0172】

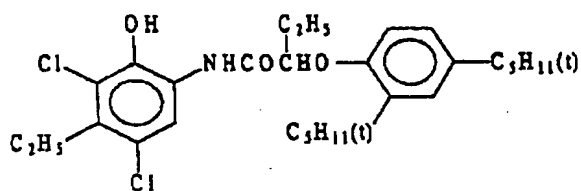
【化39】



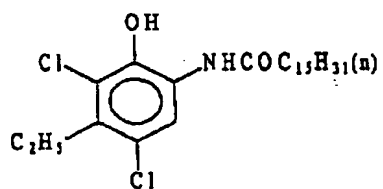
(ExC-3) シアンカブラー



と



と



の 50 : 25 : 25 混合物
(モル比)

【0173】

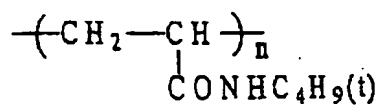
【化40】

(51)

99

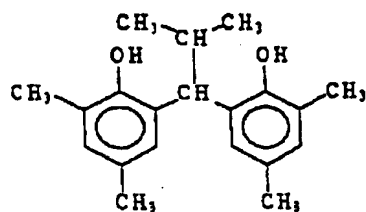
100

(Cpd-1) 色像安定剂

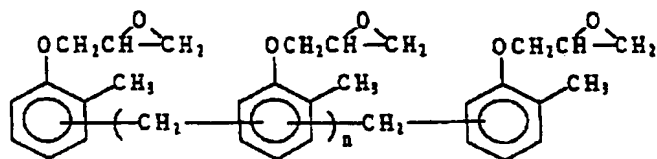


数平均分子量 60,000

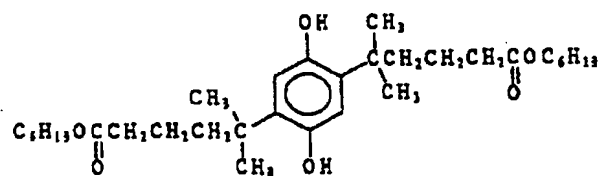
(Cpd-2) 色像安定剂



(Cpd-3) 色像安定剂

 $n = 7 \sim 8$ (平均值)

(Cpd-4) 混色防止剂

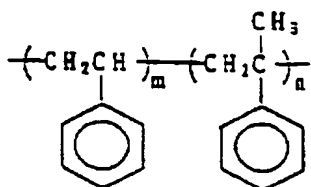
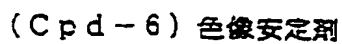


【0174】

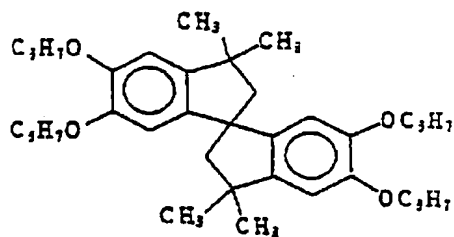
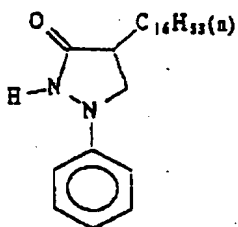
【化41】

101

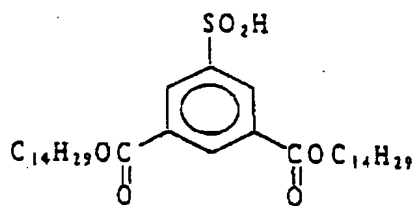
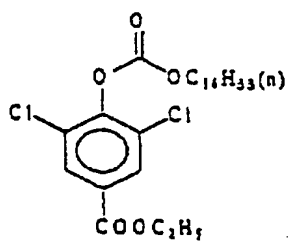
102


$$m/n = 10/90$$

(Cpd-8) 色像安定劑



(Cpd-10) 色像安定劑



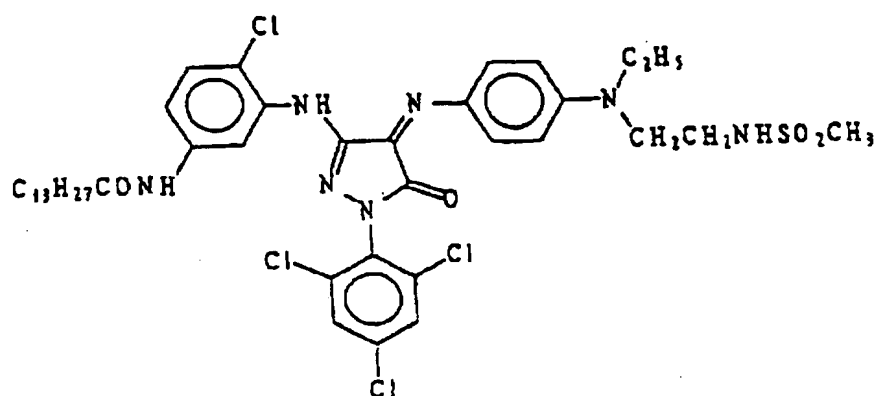
【化4 2】

(53)

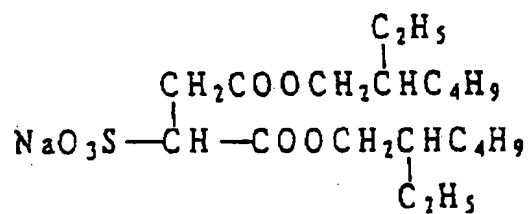
103

(Cpd-11)

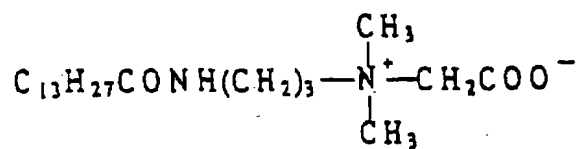
104



(Cpd-13) 界面活性剤



と

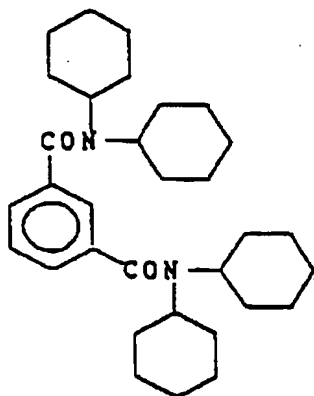
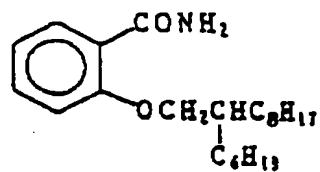


の 7 : 3 混合物
(モル比)

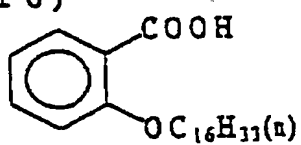
【0176】

【化43】

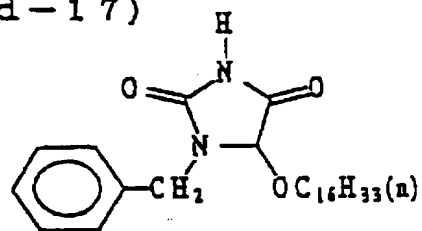
(54)

105
(Cpd-14)106
(Cpd-15)

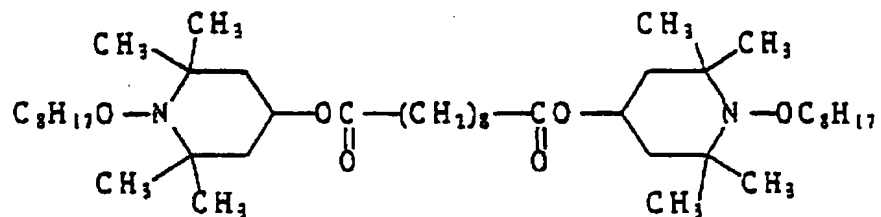
(Cpd-16)



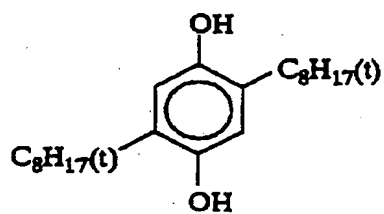
(Cpd-17)



(Cpd-18)



(Cpd-19) 混色防止剤



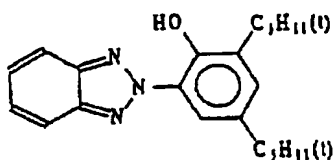
【0177】

【化44】

(55)

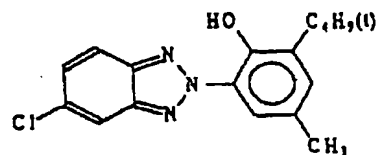
107

(UV-1) 紫外線吸収剤

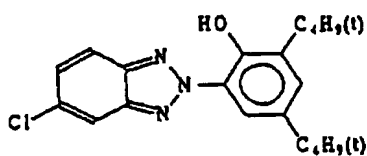


108

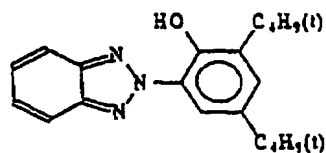
(UV-2) 紫外線吸収剤



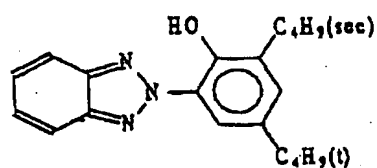
(UV-3) 紫外線吸収剤



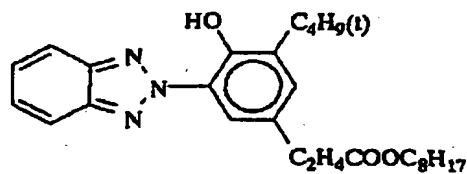
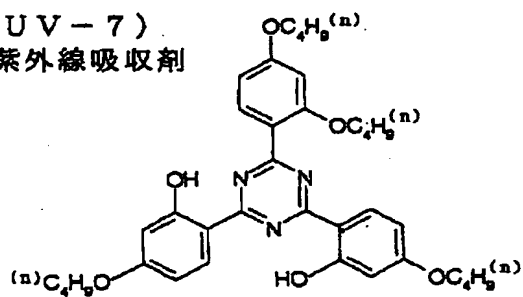
(UV-4) 紫外線吸収剤



(UV-5) 紫外線吸収剤



(UV-6) 紫外線吸収剤

(UV-7)
紫外線吸収剤

UV-A : UV-1/UV-2/UV-3/UV-4=4/2/2/3の混合物 (質量比)

UV-B : UV-1/UV-2/UV-3/UV-4/UV-5/UV-6=9/3/3/4/5/3の混合物 (質量比)

UV-C : UV-2/UV-3/UV-6/UV-7=1/1/1/2の混合物 (質量比)

【0178】

【化45】

(56)

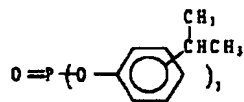
(Sol v-1)



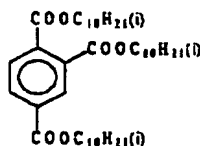
(Sol v-3)



(Sol v-5)



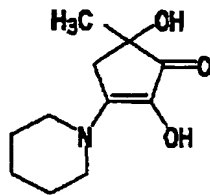
(Sol v-7)



【0179】

【化46】

(S1-4)



【0180】なお、ここで、上記塗布試料は第一層の塗布液の塗布方法を以下の2種の方法で作成した塗布試料をそれぞれ作成した。

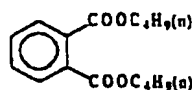
Type A：第一層塗布液調製後、直ちに第一層塗布液を塗布

Type B：第一層塗布液調製後、40℃で6時間保存後に第一層塗布液を塗布

【0181】得られた試料に対し、以下の評価を行った。

評価1：センシトメトリーおよび露光後感度安定性
各塗布試料に対して感光計（富士写真フイルム（株）製FWH型）を用いて、富士写真フイルム製SP-1フィルターおよびセンシトメトリー用ウェッジを介して露光秒数1/10秒の階調露光を与えた。露光後の各試料の処理は、後述の処理Aによって露光後約60分経過させ

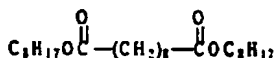
(Sol v-2)



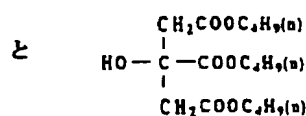
(Sol v-4)



(Sol v-8)



110



の混合物(1:1質量比)

た場合（条件A）と露光直後（約7秒後：条件B）の2条件で行い、各試料の感度を求めるとともに、各試料の条件Bと条件Aの感度の比率を求めることによって露光後の感度安定性を評価した。なお、試料101の露光後約60分経過後に処理Aを行って得られた感度を100とした時の相対感度も表6に記載した。

【0182】評価2：高照度露光適性

高照度露光用感光計（山下電装（株）製HIE型）を用いて、富士写真フイルム製SP-1フィルターおよびセンシトメトリー用ウェッジを介して露光秒数10⁻⁴秒の階調露光を与えた。現像処理は露光後60分後に行い、各試料の発色濃度を測定して濃度0.2を与える露光量（露光量A）と濃度2.2（最高濃度の約90%の濃度）を与える露光量（露光量B）を求め以下の判定を行った。

【0183】

露光量B/露光量A	判定	高照度露光適性
6.0以下	◎	好ましいレベル
6.0~10.0	○	問題ないレベル
10.0~18.0	△	やや問題あり
18.0以上	×	問題有り

【0184】評価3：残留色素による白地汚染

後述の迅速処理用処理Bによって処理した各試料の未露光部の反射スペクトルを分光光度計（日立株式会社製U-3410）で測定し、450nmでの反射濃度Dy1

(57)

111

を求めた。次いでこれらの試料を40℃で5分間水洗を行った後に再び反射スペクトルを測定し、450nmでの反射濃度 $D_y 2$ を求め、両者の差 $\Delta Y = D_y 1 - D_y 2$ を、試料101の値を100としたときの相対値として求めた。この値が小さいほど増感色素の残留による白地汚染が少なく好ましい。好ましさのレベルを ΔY の値に基づき、下記のようにランク付けを行った。

【0185】

ΔY 判定 白地レベル
30以下 ◎ 好ましいレベル

処理工程	温度	時間	補充量*
カラー現像	38.5℃	45秒	45ミリリットル
漂白定着	38.0℃	45秒	35ミリリットル
リンス(1)	38.0℃	20秒	—
リンス(2)	38.0℃	20秒	—
リンス(3)	**38.0℃	20秒	—
リンス(4)	**38.0℃	30秒	121ミリリットル

*感光材料1m²当たりの補充量

**富士写真フイルム社製 リンスクリーニングシステムRC50Dをリンス(3)に装置し、リンス(3)からリンス液を取り出し、ポンプにより逆浸透膜モジュール(RC50D)へ送る。同槽で得られた透過水はリンス(4)に供給し、濃縮水はリンス(3)に戻す。逆浸透モジュールへの透過水量は50~300ミリリットル/分を維持するようにポンプ圧を調整し、1日10時間温調循環させた。

(リンスは(1)から(4)へのタンク向流方式とした。)

【0187】各処理液の組成は以下の通りである。

[カラー現像液]	[タンク液]	[補充液]
水	800ミリリットル	800ミリリットル
ジメチルポリシロキサン系界面活性剤(シリコンKF351A/ 信越化学工業社製)	0.1g	0.1g
トリ(イソプロパノール)アミン	8.8g	8.8g
エチレンジアミン四酢酸	4.0g	4.0g
ポリエチレングリコール(分子量300)	10.0g	10.0g
4,5-ジヒドロキシベンゼン-1,3-		
ジスルホン酸ナトリウム	0.5g	0.5g
塩化カリウム	10.0g	—
臭化カリウム	0.040g	0.010g
トリアジニルアミノスチルベン系蛍光増白剤(ハッコールFWA-SF/ 昭和化学社製)	2.5g	5.0g
亜硫酸ナトリウム	0.1g	0.1g
ジナトリウム-N,N-ビス(スルホナートエチル)ヒドロキシルアミン	8.5g	11.1g
N-エチル-N-(β-メタンスルホンアミドエチル)-3-メチル-4-アミノ-4-アミノアニリン・3/2硫酸・1水塩	5.0g	15.7g
炭酸カリウム	26.3g	26.3g
水を加えて	1000ミリリットル	1000ミリリットル
pH(25℃/水酸化カリウム及び硫酸にて調整)	10.15	12.50

112

*30~60 ○ 問題ないレベル
60~120 △ やや問題あり
120以上 × 問題有り

【0186】本実施例で用いた処理方法を以下に示す。

[処理A] 上記感光材料試料を127mm巾のロール状に加工し、富士写真フイルム(株)製ミニラボプリンタープロセッサ P P 1258 ARを用いて像露光後、下記処理工程にてカラー現像タンク容量の2倍補充するまで、連続処理(ランニングテスト)を行った。このランニング液を用いた処理を処理Aとした。

(58)

113

114

【0188】

[漂白定着液]	[タンク液]	[補充液]
水	700ミリリットル	600ミリリットル
エチレンジアミン四酢酸鉄 (III)アンモニウム		
	47.0 g	94.0 g
エチレンジアミン四酢酸	1.4 g	2.8 g
m-カルボキシベンゼンスルフィン酸		
	8.3 g	16.5 g
硝酸 (67%)	16.5 g	33.0 g
イミダゾール	14.6 g	29.2 g
チオ硫酸アンモニウム (750 g/リットル)		
	107.0ミリリットル	214.0ミリリットル
亜硫酸アンモニウム	16.0 g	32.0 g
重亜硫酸アンモニウム	23.1 g	46.2 g
水を加えて	1000ミリリットル	1000ミリリットル
pH (25℃/酢酸およびアンモニアにて調整)		
	6.0	6.0

【0189】

[リンス液]	[タンク液]	[補充液]
塩素化イソシアヌール酸ナトリウム	0.02 g	0.02 g
脱イオン水 (導電度 5 μ S/cm以下)		
	1000ミリリットル	1000ミリリットル
pH	6.5	6.5

【0190】 [処理B] 上記感光材料試料を127mm巾のロール状に加工し、像様露光後、下記処理工程にてカラー現像タンク容量の2倍補充するまで、連続処理 (ランニングテスト) を行った。このランニング液を用いた処理を処理Bとした。処理は処理工程時間短縮のため*

*め搬送速度を上げるよう改造した富士写真フィルム (株) 製ミニラボプリンタープロセッサ PP125 8ARを用いた。

【0191】

処理工程	温度	時間	補充量*
カラー現像	45.0℃	12秒	45ml
漂白定着	40.0℃	12秒	35ml
リンス (1)	40.0℃	4秒	—
リンス (2)	40.0℃	4秒	—
リンス (3)	**40.0℃	4秒	—
リンス (4)	**40.0℃	4秒	121ml

*感光材料1m²当たりの補充量

**富士写真フィルム社製 リンスクリーニングシステムRC50Dをリンス (3) に装置し、リンス (3) からリンス液を取り出し、ポンプにより逆浸透膜モジュール (RC50D) へ送る。同槽で得られた透過水はリンス (4) に供給し、濃縮水はリンス (3) に戻す。逆浸透モジュールへの透過水量は50~300ミリリットル/分を維持するようにポンプ圧を調整し、1日10時間温調循環させた。

(リンスは (1) から (4) へのタンク向流方式とした。)

【0192】 各処理液の組成は以下の通りである。

[カラー現像液]	[タンク液]	[補充液]
水	800ミリリットル	800ミリリットル
ジメチルポリシロキサン系界面活性剤 (シリコーンKF351A/信越化学工業社製)	0.1 g	0.1 g
トリ (イソプロパノール) アミン	8.8 g	8.8 g
エチレンジアミン四酢酸	4.0 g	4.0 g

(59)

115	116
ポリエチレングリコール(分子量300)	
10.0 g	10.0 g
4, 5-ジヒドロキシベンゼン-1, 3-	
ジスルホン酸ナトリウム	0.5 g
塩化カリウム	10.0 g
臭化カリウム	0.040 g
トリアジニルアミノスチルベン系蛍光増白剤 (ハッコールFWA-SF/ 昭和化学社製)	2.5 g
亜硫酸ナトリウム	0.1 g
ジナトリウム-N, N-ビス (スルホナートエチル) ヒドロキシルアミン	8.5 g
N-エチル-N- (β-メタンスルホンアミドエチル) -3-メチル-4 -アミノ-4-アミノアニリン・3/2硫酸・1水塩	11.1 g
10.0 g	22.0 g
炭酸カリウム	26.3 g
水を加えて	1000ミリリットル
pH (25℃/水酸化カリウム及び硫酸にて調整)	10.15
	12.50

【0193】

[漂白定着液]	[タンク液]	[補充液]
水	700ミリリットル	600ミリリットル
エチレンジアミン四酢酸鉄 (III)アンモニウム	75.0 g	150.0 g
エチレンジアミン四酢酸	1.4 g	2.8 g
m-カルボキシベンゼンスルフィン酸	8.3 g	16.5 g
硝酸 (67%)	16.5 g	33.0 g
イミダゾール	14.6 g	29.2 g
チオ硫酸アンモニウム (750 g/リットル)	107.0ミリリットル	214.0ミリリットル
亜硫酸アンモニウム	16.0 g	32.0 g
メタ重亜硫酸カリウム	23.1 g	46.2 g
水を加えて	1000ミリリットル	1000ミリリットル
pH (25℃/酢酸およびアンモニアにて調整)	5.5	5.5

【0194】

[リンス液]	[タンク液]	[補充液]
塩素化イソシアヌール酸ナトリウム	0.02 g	0.02 g
脱イオン水 (導電度5 μS/cm以下)	1000ミリリットル	1000ミリリットル
pH	6.5	6.5

【0195】得られた結果を表6に示す。

【表6】

【0196】

表6

試料番号	使用乳剤	分光増感色素種	1/10秒感度 TypeA 60分後現像	露光後感度 変動率(TypeA) 60分後/7秒後	露光後感度 変動率(TypeB) 60分後/7秒後	塗布液経時 安定性(60分後) TypeB/TypeA	高照度露光適正 TypeA 60分後現像	残留色素 による白地 汚染(ΔY)	備考
101	A-01	A	100	1.15	1.24	0.92	○	△	
102	A-02	B	98	1.14	1.25	0.90	○	△	"
103	A-03	IV-(1)	97	1.17	1.35	0.85	○	⊙	"
104	A-04	IV-(2)	80	1.18	1.37	0.84	○	⊙	"
105	A-05	IV-(3)	98	1.17	1.38	0.84	○	⊙	"
106	A-06	A	106	1.07	1.09	0.98	△	△	"
107	A-07	A	110	1.01	1.02	0.99	x	△	"
108	A-08	IV-(1)	103	1.05	1.08	0.97	△	⊙	"
109	A-09	IV-(1)	108	1.00	1.01	0.99	x	⊙	"
110	A-11	A	107	1.17	1.17	1.00	○	△	本発明
111	A-12	IV-(1)	107	1.18	1.17	0.99	⊙	⊙	"
112	A-13	IV-(2)	106	1.16	1.17	0.99	⊙	⊙	"
113	A-21	A	108	1.15	1.16	0.99	⊙	△	"
114	A-22	IV-(1)	112	1.17	1.18	0.99	⊙	⊙	"
115	A-23	IV-(1)	118	1.01	1.01	1.00	x	⊙	比較例
116	A-24	IV-(2)	117	1.18	1.19	0.99	⊙	⊙	本発明
117	A-25	IV-(2)	118	1.01	1.01	1.00	x	⊙	比較例
118	A-31	A	108	1.18	1.20	0.98	⊙	△	本発明
119	A-32	IV-(1)	110	1.17	1.18	0.99	⊙	⊙	"
120	A-33	IV-(2)	108	1.16	1.16	1.00	⊙	⊙	"
121	A-34	IV-(1)	108	1.18	1.19	0.99	⊙	⊙	"
122	A-41	IV-(1)	39	1.38	1.43	0.74	x	⊙	比較例
123	A-42	IV-(1)	73	1.05	0.97	0.48	x	⊙	"
124	B-01	A	126	1.21	1.21	1.00	⊙	x	"
125	B-02	B	125	1.20	1.21	0.99	⊙	x	"
126	B-03	IV-(1)	124	1.22	1.40	0.85	⊙	○	"
127	B-04	IV-(2)	123	1.23	1.45	0.82	⊙	○	"
128	B-05	IV-(3)	119	1.20	1.38	0.88	⊙	○	"
129	B-06	A	132	1.01	1.00	1.01	x	x	"
130	B-21	IV-(1)	139	1.21	1.23	0.98	⊙	○	本発明
131	B-22	IV-(2)	141	1.21	1.22	0.99	⊙	○	"
132	B-23	IV-(3)	137	1.22	1.23	0.99	⊙	⊙	"
133	B-24	A	139	1.19	1.21	0.98	⊙	○	"
134	B-31	B	142	1.16	1.17	0.99	⊙	△	"
135	B-32	IV-(1)	141	1.14	1.15	0.99	⊙	△	"
136	B-33	IV-(2)	132	1.17	1.18	0.99	⊙	○	"
137	B-34	IV-(3)	129	1.17	1.19	0.98	⊙	⊙	"
138	B-35	IV-(3)	130	1.15	1.18	0.97	⊙	○	"

【0197】表6から以下のことがわかる。まず、一般式(I)～(III)で表される化合物が添加された後に形成される臭化銀および/または沃化銀富有相(B)を持たない乳剤を用いた試料101～109および試料123～129(いずれも本発明の要件を満たさない比較試料)について着目すると、一部の試料においてTypeBにおける露光後感度変動率がTypeAに比べ増加していることがわかる。この現象は、イリジウム化合物含有率が少なく高照度露光適性が芳しくない試料106～109においては程度が軽微であることがわかる。すなわち、これらの中で高照度露光適性を付与した試料は塗布液経時安定性が悪化するという弊害を有していることがわかる。これらの試料の弊害は感度にも現れ、TypeBがTypeAに対して低感度になるという問題を有していることがわかる。この弊害は、残留色素による白地汚染が少ないという点で好ましい増感色素IV-(1)～IV-(3)を用いた試料103～試料105、試料126～試料128において特に顕著であることがわかる。すなわち、残留色素による白地汚染にとって好ましい増感色素を用いた場合には、特に高照度露光適性と塗布液経時安定性を同時に満たすことが困難であることが示されている。

【0198】一方、臭化銀および/または沃化銀富有相を一般式(I)～(III)で表される化合物の添加前および添加後のどちらにも有する本発明の乳剤を用いた試料110～114、116、118～121および試料130～試料138に着目すると、いずれの試料においても前述のような塗布液経時安定性の問題が軽減されていることがわかる。すなわち、高照度露光適性を有する試料においても、本発明の構成要件を満たすことによって塗布液経時安定性が付与できていることがわかる。この効果は残留色素による白地汚染の少なく好ましい増感色素を用いた試料111、試料112、試料114、試料116、試料119～121、試料130～試料132、試料135～138においても十分に発揮されていることがわかる。すなわち、本発明は残留色素による白地汚染の少ない増感色素を用いた場合において特に有効であると言える。また、臭化銀および/または沃化銀富有相を一般式(I)～(III)で表される化合物の添加前に集中した乳剤を用いた試料122、臭化銀および/または沃化銀富有相を一般式(I)～(III)で表される化合物の添加後に集中した試料123に着目すると、これらはいずれも感度が低く好ましくないことが示されている。

(61)

119

【0199】実施例2

実施例1記載の試料の露光方法を以下に示すように走査露光に変更する以外は実施例1と同様の評価を行った。この結果、実施例1と同様の効果が本発明の試料で得られることが確認された。すなわち、走査露光によるセンチメートルによって感度を求めた場合においても、本発明の試料は塗布液経時安定性が改良されていることが示された。なお、試料の走査露光は、特開平8-16238号の図1に記載されているものと同じ装置を用いた。光源として、発振波長約688nmの半導体レーザーに非線形光学結晶を組合わせた第二高調波発光源(SHG) SHGを用いることにより473nmのレーザー光を得、回転多面体によってレーザー光を走査すると同時に回転多面体の回転軸方向に試料を移動することによって走査露光を行った。また露光量は、感光材料の移動と同時にレーザー光の強度を音響光学素子を用いて連続的に変調することにより、最小発色濃度から最大発色濃度まで連続的に得られるように調節した。このとき走査露光は400dpiで行い、画素当たりの平均露光時間は約 8×10^{-8} 秒であった。また半導体レーザーの温度による光量変動を抑えるために、ペルチェ素子を使用して温度を一定に保った。

【0200】実施例3

実施例1記載のホスト乳剤Aの調製方法において、3回目に添加する塩化ナトリウム溶液中に、ヨウ化カリウム0.56gを添加したことのみ異なるホスト乳剤A'を調製した。乳剤A'は一般式(I)～(III)で表される化合物の添加前に、表面近傍にハロゲン化銀1モルあ

120

たり0.2モル%の沃化銀を含む塩沃臭化銀からなり、表面に接した平均沃化銀含有率2モル%の沃化銀含有相(沃塩化銀シエル)を有していた。また実施例1記載の乳剤B-01の調製方法において、Ag-3液およびX-3溶液を350ml添加した後、X-3溶液をX-4溶液(100ml中に塩化ナトリウム7gおよびヨウ化カリウム0.39gを含む)に置き換え、Ag-3溶液とX-4溶液をそれぞれ50mlずつ添加したことのみ異なる乳剤を調製し、得られた乳剤を乳剤B'とした。乳剤B'は、一般式(I)～(III)で表される化合物の添加前に、表面近傍にハロゲン化銀1モルあたり0.2モル%の沃化銀を含む塩沃化銀からなり、粒子内部に局在した沃化銀含有相(沃塩化銀バンド)を有していた。これらのホスト乳剤A'およびB'を実施例1のホスト乳剤AおよびBにそれぞれ置き換えて実施例1と同様の実験を行った。この結果、実施例1と同様に本発明の試料はいずれも、本発明の好ましい効果が確認され、一般式(I)～(III)で表される化合物の添加前に2回に渡る臭化銀および/または沃化銀富有相を形成した場合においても本発明が有効であることが示された。

【0201】

【発明の効果】本発明のハロゲン化銀写真感光材料は、迅速処理性に優れ、処理後の分光増感色素の残留が低減されて、残色が低減され、かつ高照度相反則不軌が少なく、露光後現像までの時間変動に対する感度の変化が小さく、塗布液調製後、塗布までの経時による性能変動が小さい。したがって本発明の画像形成方法によれば高品質の画像を安定して得ることができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

G 0 3 C 1/07
1/09
1/14
7/00

識別記号

5 2 0

F I

G 0 3 C 1/07
1/09
1/14
7/00

テーマコード(参考)

5 2 0

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.